

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Київський національний університет технологій та дизайну

*Присвячується
80-річчю КНУТД та
165-річчю ЗАТ «Чинбар»*

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ І ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ

Монографія

За редакцією
доктора технічних наук, професора А. Г. Данилковича

Київ • Фенікс • 2012

УДК [675+675.6]:504.064.4
ББК 37.257
І-66

Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.

ISBN 978-966-136-014-2

Монографію розраховано на викладачів, науковців, аспірантів і студентів профільних ВНЗ, фахівців шкіряної, хутрової, взуттєвої та шкіргалантерейної галузей легкої промисловості.

У монографії наведено результати теоретичного обґрунтування та практичні аспекти розробки екологічно орієнтованих технологій виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів, конкурентоспроможних взуттєвих та шкіргалантерейних виробів. Видання може бути використано в процесі вдосконалення існуючих і розробки нових технологій шкіряного і хутрового виробництва та конструкторсько-технологічної підготовки виготовлення виробів зі шкіри.

Відгуки та побажання просимо надсилати за адресою:
01601, м. Київ-11, вул. Немировича-Данченка, 2, КНУТД,
кафедра технології шкіри та хутра

ISBN 978-966-136-014-2

© А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко,
В. І. Ліщук та інші, 2012
© Видавництво «Фенікс», 2012

ЗМІСТ

	ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
	ПЕРЕДМОВА.....	8
1	Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНОЇ СИРОВИНИ	10
1.1	Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри	12
1.2	Колоїдно-хімічні особливості взаємодії дерми з хімічними реагентами	25
1.3	Розробка і впровадження новітніх технологій відмочувально- зольних процесів	35
1.3.1	Одностадійне зневолошування–зоління	35
1.3.2	Двостадійне зневолошування–зоління з утилізацією волосу	42
1.3.2.1	Зневолошування–зоління з імунізацією стержня волосу	43
1.3.2.2	Безвапняне зневолошування–зоління	51
1.3.2.3	Безсульфідне зневолошування–зоління	58
1.3.2.4	Сировинно-збережне зневолошування–зоління	62
2	Данилкович А. Г. ФОРМУВАННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ДЕРМИ	66
2.1	Механізм комплексоутворення в технологічних процесах	66
2.2	Стабілізація комплексів сполук хрому (III)	68
2.3	Розробка ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій формування шкіри та хутра.....	79
2.3.1	Аніонно-катіонне дублення голини.....	80
2.3.1.1	Ресурсозберігаюча технологія дублення двоєної голини	80
2.3.1.2	Дублення недвоєної голини	82
2.3.2	Дублення–жирування хутрових шкур	84
2.3.2.1	Маловідхідна технологія дублення–жирування хутрових овчин.....	85
2.3.2.2	Дублення–жирування хутрового кроля	87
2.3.2.3	Отримання хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю	89
2.3.2.4	Жирування–фарбування напівфабрикату хромового дублення	93
3	Плаван В. П. НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ КОМБІНОВАНОГО ДУБЛЕННЯ ШКУР ТВАРИН	103
3.1	Наукове підґрунтя для розробки нових, альтернативних хромовим, технологій дублення	103

3.2	Екологічно орієнтовані технології дублення шкіряного напівфабрикату	110
3.2.1	Мінімізація витрат сполук хрому в процесі дублення	110
3.2.2	Безхромове дублення голини	118
3.3	Технології хутрових матеріалів спеціального призначення ...	126
4	Касьян Е. Є. ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ.....	135
4.1	Створення уретанових та акрилоуретанових полімерів для оздоблення шкіряних матеріалів	135
4.1.1	Отримання структурно забарвлених поліуретанів	137
4.1.2	Отримання полімерних композицій на основі модифікованих акрилатів і акрилоуретанів	142
4.2	Механізм взаємодії структурних елементів шкіри з уретановими й акрилоуретановими полімерами	146
4.2.1	Передумови виникнення взаємодії лицьової поверхні напівфабрикату з полімерними композиціями	147
4.2.2	Дослідження механізму взаємодії покривних композицій з компонентами шкіри	150
4.3	Ресурсозбережні технології формування покриття	156
4.3.1	Формування лакового покриття	157
4.3.2	Розробка технології анілінового оздоблення напівфабрикату...	161
4.3.3	Формування емульсійного покриття, модифікованого похідними колагену.....	165
4.3.4	Розробка технології емульсійного оздоблення напівфабрикату модифікованими поліакрилоуретанами ...	172
5	Коновал В. П., Гаркавенко С. С. РЕСУРСОЗБЕРЕЖНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВЗУТТЄВИХ ВИРОБІВ.....	176
5.1	Концептуальна модель розробки новітніх технологій виробництва шкіряних виробів	176
5.2	Удосконалення методології антропометричних досліджень стоп у процесі визначення параметрів колодки	179
5.2.1	Антропофункціональні математичні моделі середньотипових стоп	181
5.2.2	Ефективна оцінка розподілу частот розмірних ознак стоп	186
5.2.3	Проектування внутрішньої форми взуття	191
5.2.4	Формування розмірно-повнотного асортименту взуття	195
5.3	Вибір методу технологічних операцій у виробництві взуття	199
5.4	Енергозбережні технології виробництва взуття	210
5.4.1	Фізична та математична моделі процесу попереднього багатоциклічного деформування шкіряного матеріалу.....	210
5.4.2	Впливу трициклічного деформування шкіри на її фізико-механічні властивості	214

5.4.3	Технологічні режими формування взуття.....	223
6	Скиба М. Є. ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННИХ ШКІРЯНИХ РЕСУРСІВ У МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ	231
6.1	Структурно-механічна модель розволокнення шкіряних матеріалів	231
6.2	Наукові основи розволокнення виробничих відходів наткраньної шкіри	238
6.3	Ефективні технології утилізації і переробки вторинних ресурсів шкіряно-взуттєвого виробництва	245
7	Грищенко І. М., Гаркавенко С. С. МЕТОДОЛОГІЯ МАРКЕТИНГУ, СТРУКТУРИ АСОРТИМЕНТУ ТА КОНКУРЕНТОЗДАТНОСТІ ВИРОБІВ ЗІ ШКІРИ	256
7.1	Концептуальна модель формування структури асортименту взуття	256
7.2	Формування асортименту за конструктивними характеристиками взуття	262
7.3	Концепція формування і стратегічні альтернативи підвищення конкурентоспроможності шкіряних виробів.....	270
7.4	Концептуальна модель створення інформаційної бази даних..	277
7.5	Сегментування ринку за групами споживачів	283
7.6	Методологічні положення екологічно орієнтованого розвитку підприємств шкіряно-взуттєвої промисловості.....	290
	ПІСЛЯМОВА	296
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	298

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АК – аліфатичні кислоти
 АКЕА – алкілкарбоксиетаноламін
 АНЦ – акрилонітроцелюлоза
 АТЗ – аніонний темно-зелений
 БКЖ – барвахром коричневий Ж
 БКЧ – барвахром коричневий 2Ч
 БО – барвахром оранжевий
 ВЗП відмочувально-зольні процеси
 B_H – висота підйому носкової частини
 B_n – висота пучків
 ВРХ – велика рогата худорба
 ГСХК – гідроксосульфатохромовий комплекс
 ГП – голинний порошок
 ДЕГЕ – діетиленгліколевий естер
 D_k – довжина колодки
 ДПГЕ – діпропіленгліколевий естер
 ДПГЕС – діпропіленгліколевий естер сульфований
 ДСЗ-Т – двостадійне зневолошування-зоління з використанням терпенової емульсії
 ДСЗ-СЗ – двостадійне сировинно-збережне зневолошування-зоління
 D_{cl} – довжина сліду колодки
 D_c – довжина стопи
 E_a – енергія активації
 ЕДТО – дінатрієва сіль етілендіамінтетраоцтової кислоти
 ЖР – жирові речовини
 ЗПУ – забарвлений поліуретан
 Кз – казеїн
 ЛК – лимонна кислота
 МАК – модифікована акрилова композиція
 МАУК – модифікована акрилоуретанова композиція
 МДІ – макродіізоціанат
 НК – нафтонові кислоти
 O_k – обхват колодки
 O_{nk} – значення середини інтервалу обхвату колодки в пучках
 O_n – обхват стопи в пучках
 ОСЗ – одностадійне зоління
 ОСЗ-Р – одностадійне зоління раніше існуюче
 ОСХ – основний сульфат хрому
 ОФПК – окислений ферментований колагеновий продукт
 ПАР – поверхнево-активна речовина
 ПУ – поліуретан
 РК – рідинний коефіцієнт

РПА – розмірно-повнотний асортимент
 СА – структуруючий агент
 СЗП – структурно забарвлений поліуретан
 с.п. – смуга поглинання
 СРП – симплексно-решітковий план
 СТА – сульфатотитанілат амонію
 СХ – сульфат хрому
 ТДІ – толуїледіізоціанат
 $T_{зв}$ – температура зварювання
 T_k – температура кінця деструкції
 T_n – температура початку втрати маси (дегідратації колагену)
 $T_{мп}$ – температура максимуму плавлення
 $T_{мш}$ – температура максимальної швидкості деструкції
 ФТС – ферментно-термічна стійкість
 ФКП – ферментований колагеновий продукт
 ЦКРП – центральний композиційний ротатабельний план
 $Ш_n$ – ширина стопи в пучках
 A_R – детермінанта узагальненого взаємозв'язку чотирьох розмірів стоп
 h_k – висота каблука
 Δm_{300} – втрата маси до 300 °C
 ΔH – теплота плавлення
 ΔO_k – інтервал між повнотами взуття
 ε_p – відносне видовження при розриві
 $\langle \varepsilon_1 \rangle$ – мінімальне значення технологічної деформації розтягу шкіри
 $\langle \varepsilon_2 \rangle$ – ефективна технологічна деформація стиску шкіри
 $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$ – ефективних деформацій розволокнення
 σ_{100} – модуль еластичності при 100 % видовженні
 σ_p – межа міцності при розтягуванні
 $\langle \sigma_1 \rangle$ – середні технологічні напруження розтягу шкіри
 $v_{вм}$ – швидкість втрати маси

ПЕРЕДМОВА

В умовах зростаючого дефіциту матеріальних ресурсів і техногенності сучасного виробництва актуальною проблемою є розробка й впровадження ресурсозбережних, екологічно орієнтованих технологій, зокрема виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів. Додатковими труднощами при вирішенні цієї проблеми є багатостадійність обробки натуральної сировини з використанням великої кількості хімічних реагентів та її нестандартність [1]. При реалізації розроблених технологій суттєве значення має конкурентоспроможність отриманих виробів, яка в значній мірі визначається ефективним маркетингом сировини, матеріалів та вторинних ресурсів. Саме вирішенню ряду завдань цієї проблеми присвячена багаторічна робота авторського колективу Київського національного університету технологій та дизайну, Хмельницького національного університету, Інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України та публічного акціонерного товариства «Чинбар».

В процесі виконання даної роботи проводились теоретичні й практичні дослідження з держбюджетної та госпдогвірної тематик та міжнародних проектів за темами:

- фізико-хімічні основи перетворення колагену дерми при його переробці на шкіру;
- теоретичні основи екологічно чистих технологій шкіряного виробництва;
- фізико-хімічні основи модифікації біополімерів у виробництві шкір;
- новітні та ресурсозбережні технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі;
- розробка маловідхідних екобезпечних технологій безхромового виробництва шкіри;
- використання вітчизняних екологічно чистих матеріалів для поліпшення якості шкіри та хутра;
- розробка екологічно чистих технологій виробництва хутрових овчин медичного призначення;
- розробка ресурсозбережної екологічно чистої технології комплексного оздоблення шкіряно-хутрового напівфабрикату;
- розробка ресурсозбережних і екологічно безпечних технологій шкіри та хутра на основі сучасних ефективних матеріалів;
- ортопедичні шкіри з антимікробним ефектом як продукт екологічно чистих технологій;
- розробка ресурсозбережної технології формостворення взуття;

- охорона навколишнього середовища та створення системи захисту людини від шкідливих впливів на виробництві;
- теоретичні основи проектно-конструкторських робіт на стадії визначення попиту та створення конкурентоспроможного взуття;
- розробка екологічно чистих технологій переробки вторинних ресурсів шкіряно-взуттєвої галузі;
- розробка нових способів формостворення взуття та його деталей;
- розробка раціональної внутрішньої форми взуття.

У розділі 1 проаналізовано структурні перетворення колагену дерми і кератину волосяного покриву в основних технологічних процесах формування шкіри, викладено фізико-хімічні основи відмочувально-зольних технологій переробки шкур великої рогатої худоби.

Розділ 2 присвячено дослідженню механізму комплесоутворення структуруючого агента з органічними реагентами в процесах формування і стабілізації колагену дерми після відмочувально-підготовчих процесів. Розглядаються розроблені технології аніонно-катіонного дублення голини і хутра, а також післядубильні обробки шкіряного напівфабрикату.

Фізико-хімічним основам взаємодії колагену дерми з органічними мінеральними дубителями з урахуванням квантово-хімічних особливостей їх будови і розробці новітніх технологій органічно-мінерального дублення присвячено 3 розділ роботи.

Розділ 4 присвячено синтезу нових полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіряних матеріалів та механізму їх взаємодії зі структурованим напівфабрикатом.

Методологічні результати антропометричних досліджень стоп населення України, теоретичні й практичні основи проектування в САПР та виготовлення нових конкурентоздатних моделей взуття масового і спеціального призначення викладено у розділі 5.

Розділ 6 присвячений розробці наукових основ і технологій розволокнення відходів шкіряного і взуттєвого виробництва та переробці їх у композиційні матеріали.

У розділі 7 викладено методологію формування асортименту і конструкцій взуття на стадії конструкторсько-технологічної підготовки виробництва і підвищення конкурентоспроможності товару на ринку взуття, особливості сегментування ринку та оцінювання привабливості ринкових сегментів, методологічні положення економіко-екологічної ефективності підприємств шкіряно-взуттєвого виробництва.

Вирішення поставленої проблеми науково-практичного характеру сприятиме підвищенню ефективності шкіряно-взуттєвого виробництва та отриманню високоякісних конкурентоспроможних виробів і поліпшенню екологічної ситуації виробництва. Зрештою це сприятиме економічному та соціальному прогресу в Україні.

Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г.

1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНОЇ СИРОВИНИ

Для ефективної роботи підприємств шкіряної і хутрової промисловості обов'язковою передумовою є наявність сировини [2], яка б відповідала сертифікованим вимогам з урахуванням асортименту готових матеріалів. Залежно від якості сировини на підприємстві має бути досить широкий асортимент технологій для її переробки особливо це стосується хутрового виробництва на високоякісну продукцію певного призначення. Зокрема, сировину великої товщини і площі може бути використано для виготовлення шкіряних виробів ширшого асортименту [3].

Промислові підприємства використовують сировину різних видів: великої рогатої худоби (ВРХ), свинячу, кінську та іншу як великих, так і дрібних розмірів. В основному шкіряні матеріали виробляються з шкур ВРХ таких видів: виросток, півшкурки, бичок, ялівка легка, середня і важка, бичина і бугай легкі та важкі переважно мокросоленого консервування. Залежно від ступеня дефектності бактеріального чи механічного походження та умов утримання тварин сировина буває чотирьох сортів.

Шкіряна сировина на підприємствах переробляється партіями, в які добираються шкури певного виробничого призначення і виду, однієї маси чи площі й товщини, породи тварини, однієї забійної ознаки, способу консервування, щільності й сортності відповідно до ГОСТ 382-93 «Сырьё кожевенное для промышленной переработки». Кількість шкур у партії залежить від робочого об'єму апарата, маси шкур та відношення об'єму технологічного розчину до маси сировини.

Хутрова сировина, зокрема овчина, на відміну від шкіряної комплектується незалежно від сорту в окремі партії (ГОСТ 28509-90 «Овчины невыделанные. Технические условия»). Комплектування виробничих партій інших видів хутрової сировини передбачено відповідними стандартами. Зокрема, шкурки кроля комплектуються у виробничі партії за ГОСТ 2136-87 «Шкурки кроликов невыделанные. Технические условия».

Якість шкіряної сировини для виробництва шкір широкого асортименту також має відповідати ГОСТ 382-93, в якому кількісні характеристики сировини стосуються, в основному маси і товщини в стандартній точці шкур. Так, для виробництва шкіри для верху взуття при використанні шкур ВРХ масою понад 13 кг товщина має бути не менша 4 мм. Проте значення товщини у різних топографічних ділянках

шкури та її щільність суттєво впливають як на рівномірність перебігу технологічних процесів, так і на ступінь структурних перстворень колагену дерми і якість шкіряного матеріалу. Варто зазначити також відсутність у стандарті характеристики волосяного покриву за кольором, що може суттєво впливати на режим його видалення при технологічних обробках.

У зв'язку з переходом на ринкові відносини і появою великої кількості дрібних підприємств з переробки шкіряної і хутрової сировини тимчасово знизилась якість сировини. Така ситуація спричинила об'єктивне підвищення сертифікаційних вимог до сировини, сертифікації підприємств [2, 4] за міжнародним стандартом ISO 9001:2008 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001:2006 «Системи екологічного управління», що забезпечило підвищення якості продукції [5], її конкурентну спроможність на європейському ринку і в подальшому стало стимулом до випуску підприємствами продукції більшої технологічної завершеності, переходу від експорту, зокрема, шкіряного напівфабрикату Wet-blue до експорту напівфабрикату Краст і в подальшому до експорту тільки готового шкіряного матеріалу.

Відмочування–зоління і дублення – основні технологічні процеси формування і стабілізації колагену дерми у виробництві шкіряних матеріалів. При цьому взаємодії шкур тварин з лужними розчинами належить особливе місце в технологічному процесі, оскільки ефективність виконання особливою мірою визначає як кінетику і ступінь проведення подальших технологічних процесів, так і якісні показники шкіряного матеріалу.

Багатокомпонентний склад шкур тварин як у хімічному, так і в структурному відношенні передбачає використання широкого асортименту хімічних матеріалів певного функціонального призначення для формування мікро- і макроструктури голини, що являє собою дерму, волокниста структура якої «розпушена» і в основному звільнена від неколагенових утворень, але містить зруйновані волокна ретикулінові й частково змінені еластинові, а її пори заповнені технологічним розчином із залишками зруйнованих клітин. Вибір хімічних матеріалів, які використовуються у відмочувально-зольних процесах (ВЗП), зумовлений потребою руйнування міжкомпонентних зв'язків, деструкції клітин, руйнування міжфібрилярних і міжмолекулярних зв'язків з подальшим «розпушенням» елементарних волокон, що створює умови для фіксації підготовленої колагенової структури.

Ефективність фізико-хімічних процесів, що відбуваються в шкурах тварин під дією хімічних реагентів визначаються як їх дифузією в об'єм шкур, так і зворотною дифузією неколагенових компонентів у

технологічний розчин. При цьому важлива роль у цих процесах належить механічним впливам, які суттєво прискорюють дифузійні процеси, а з іншого боку під їх впливом, залежно від режиму деформування шкіри під час зоління можливе утворення дефектів.

Переважає більшість технологічних процесів виробництва шкіри відбувається в апаратах циліндричної форми спеціальної конструкції [6-9] з періодичним обертанням. На початку технологічного процесу законсервовані шкіри під час відмочування, а потім голина після їх зневолошування за допомогою кулаків чи полок, розташованих на внутрішній поверхні твірної барабана, переміщуються у напрямку руху барабана з рулоноподібним утворенням об'ємної маси партії сировини. При цьому нижні шкіри за допомогою кулаків переміщуються у напрямку руху барабана, зміщуючись щодо маси партії сировини, піднімаються на певний кут нахилу кулака до горизонту і потім зісковзують з них. При падінні шкіри ударяються об поверхню технологічного розчину з сировиною, при цьому переміщуються у протилежному напрямку руху твірної барабана. Внаслідок руху барабана шкіри постійно деформуються, а при підніманні й ударі їх об поверхню технологічного розчину з сировиною ефекти деформування підсилюються і з них під тиском видаляється частина розчину. Після зняття деформацій шкіри відновлюють свій об'єм і поглинають технологічний розчин. Таке циклічне деформування сировини і зниження тиску суттєво прискорює дифузію хімічних реагентів у шкіри і видалення з них неколагенових утворень, а, відповідно, і знижує тривалість фізико-хімічних процесів.

1.1 Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри

Під час розробки сучасних технологій формування шкіряних матеріалів важливе значення має інформація про структуру колагену, його перетворення та їх взаємозв'язок з властивостями напівфабрикату на різних стадіях переробки шкіряної сировини. При цьому вирішальне значення має як стан сировини, так і особливості структури колагену дерми сформованої голини, що великою мірою визначають перебіг комплексу подальших фізико-хімічних процесів. Це пов'язано зі структурною неоднорідністю, з одного, і високою гідрофільністю колагену дерми, з іншого боку, а також з численними колоїдно-хімічними процесами і структурними перетвореннями ще до його хімічного структурування на стадії дублення.

У хімічному відношенні колаген як біополімер амфотерної природи синтезується в тканинах живих істот з певною послідовністю амінокислотних залишків і відзначається складною багаторівневою структурою [10, 11]. На молекулярному рівні поліпептидні ланцюги $\alpha 1(I)$ і $\alpha 2$ утворюють макромолекули, причому $\alpha 1(I)$ повторюється двічі. Кожен поліпептидний ланцюг, розташований у макромолекулі на відстані між центрами 0,6 нм, утворює спіраль, закручену вліво з трьома амінокислотними залишками на один крок (тріада) і радіанним кутом $2/3 \pi$. Усі тріади починаються з найпростішої амінокислоти – гліцину. У свою чергу макромолекули закручені в протилежний бік з десятима тріадами амінокислотних залишків на один крок. При цьому активні групи бокових радикалів амінокислотних залишків мають віяльне розташування навколо своєї гвинтової лінії.

Структура поліпептидних ланцюгів колагенової молекули $[\alpha 1(I)]_2\alpha 2$ має послідовності як амінокислотних залишків у тріадах з частою присутністю проліну та гідроксипроліну в кристалічних ділянках структури, що відносяться до гідрофобних, так і амінокислотних залишків з постійно відновлюваними зв'язками за участю груп основного і кислотного характеру – глютаміновою кислотою і лізином чи аргініном та інших амінокислот в амфотерних ділянках, що належать до гідрофільних [11]. Дестабілізуюча дія амінокислотних залишків кислотного і основного характеру проявляється залежно від величини заряду бокових груп, коли сили відштовхування однойменних зарядів переважають стабілізуючі водневі зв'язки, тому структура нативного колагену в звичайних умовах перебуває в лабільному стані.

Кожні п'ять макромолекул утворюють мікрфібрили діаметром 3-5 нм, які об'єднуються у фібрили діаметром 50-200 нм. На наступному рівні структурної організації колагену 900-1000 фібрил об'єднуються в елементарні волокна діаметром 200 мкм, які утворюють пучки.

У надфібрилярному рівні фібрили утворюють елементарні волокна і пучки волокон. На цьому рівні паралельність волокон порушується з утворенням великої кількості пустот [10, 12], але хімічні зв'язки між волокнами зберігаються, що забезпечує суцільність структури дерми. Залежно від послідовності залишків амінокислот у поліпептидних ланцюгах і геометричної форми елементарних волокон розрізняють 20 типів колагену, з яких сім, що відрізняються хімічною і просторовою структурою, входять до складу дерми шкіри.

Така структура колагенів дерми зумовлює численні міжланцюгові та міжвиткові зв'язки, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп бокових радикалів сусідніх поліпептидних ланцюгів і витків. Кожна поліпептидна група може утворювати два

водневі зв'язки з водою та іншими хімічними реагентами. Елементарні ланцюги макромолекул розташовуються з утворенням максимально можливої кількості водневих зв'язків між сусідніми витками поліпептидних спіралей, ще утримують їх у напруженому стані.

Гідрофільно-гідрофобна поверхня структурних елементів колагену вкрита глікозаміногліканами, протеогліканами, глікопротеїнами, які видаляються при ВЗП внаслідок руйнування хімічних і фізичних зв'язків.

Мікроструктура волокнистого колагену характеризується чергуванням нестабільних і стабільних ділянок макромолекул, що визначається відповідно наявністю чи відсутністю електричних зарядів функціональних груп білка, причому розподіл позитивних та негативних зарядів уздовж мікрофібрил є нерівномірним.

Порівняно з колагеном кератин епідермісу і волосяного покриву шкіри менш гідрофільний, незважаючи на те, що він має вищу концентрацію полярних груп [11]. Це пояснюється наявністю в молекулах кератину великої кількості дисульфідних зв'язків, що утворюються вздовж поліпептидних ланцюгів і між ними, які стабілізують білкові макромолекули і суттєво меншою доступністю функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. За амінокислотним складом кератин суттєво відрізняється від колагену. Так, вміст дестабілізуючих амінокислот (аспарагінової та глютамінової кислот, серину, гліцину) більший у два, три, чотири рази відповідно. Однак стабілізуючих амінокислот (аланіну і лейцину) менше вдвічі-втричі. Наявність у кератині великої кількості цистину, якого немає в колагені, зумовлює вищу стабільність і меншу хімічну активність кератину.

У кератині на відміну від колагену в мікрофібрилу залежно від типу волосу об'єднується три, сім чи 11 макромолекул, які є основним структурним елементом волосу. Структура волосу відзначається нерівномірністю за поперечним перерізом і має найменшу щільність у корковому шарі, а найбільшу – у кутикулярному шарі. Разом з тим пептидні зв'язки кератину достатньо стійкі до нетривалого впливу розчинів кислот, особливо при температурах, нижчих 40 °С.

Зневолошування визначається наявністю щільного рогового шару епідермісу [13], який складається з ороговілих без'ядерних лускоподібних клітин – корнеоцитів. Вони утворені з кератинових мікрОВОЛОКОН і мають оболонку з протеїнів і ковалентно зв'язаних ліпідів, які гідрофобними ділянками взаємодіють з ліпідами міжклітинних проміжків.

Роговий шар епідермісу регенерується за рахунок клітин зернистого шару, в яких утворюються ламелярні тіла (ламели), котрі містять, в основному, полярні ліпіди і катаболічні ферменти, що

забезпечують ліпідами ороговілий шар. Ламели переміщуються до найвищих клітин зернистого шару внаслідок клонування клітин продукуючого шару, потім зливаються з плазмолемою і виділяють свій вміст у міжклітинні проміжки. Ліпіди, утворені з ламел, поступово перетворюються на міжклітинні лусочки, що орієнтуються майже паралельно поверхні клітин корнеоцитів. Ці ліпіди являють собою вільні жирні кислоти, холестерин і цераміди (рис. 1.1), повністю заповнюють міжклітинні проміжки рогового шару, утворюючи бар'єр для дифузії реагентів. Міжструктурні прошарки на надструктурному рівні утворюються одиницями Ландмана, що складаються з двох ліпідних щільно з'єднаних подвійних шарів. Фізико-хімічні властивості клітин зберігаються протягом тривалого часу після зняття шкіри з туші тварини. У результаті таких структурних змін епідермісу підтримується дуже щільне упакування рогового шару.

Кератин-фосфоліпідний роговий шар становить велику перешкоду для дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. На початку зневолошування їх дифузія може проходити переважно через потові залози і місця виходу стержнів волосу зі шкіри та зв'язані з ними сальні залози (рис. 1.2). Дифузія через епідерміс можлива також міжклітинним і трансклітинним шляхом (рис. 1.1). У цьому разі в зв'язку з практичною непроникністю рогового шару епідермісу дифузія хімічних реагентів може проходити звивистим шляхом між корнеоцитами. Транспортування реагентів суттєво полегшується за наявності пошкоджень рогового шару, які утворюються внаслідок механічних і хімічних впливів під час відповідної обробки шкур.

Отже, кератин епідермісу і волосу характеризується високою щільністю поверхневого шару волосу і відповідно меншою доступністю функціональних груп макромолекул до різного типу зовнішніх впливів.

Протягом формування шкіряних і хутрових матеріалів колаген і кератин зазнають дії реагентів різної хімічної активності з різними розмірами молекул. На першій стадії технологічного процесу консервирування сировина підлягає обробці водними розчинами електролітів. При цьому реагенти з мінімальними розмірами молекул легко дифундують у досить гідрофільну дерму, що містить як розчинні, так і нерозчинні у воді компоненти. У результаті початкової обробки дерма шкур тварин за вмістом води наближається до парного стану, з неї видаляються спочатку розчинні білки, а потім під впливом лужного чи кислотного розчину – вуглеводневі, жирові речовини тощо. При цьому лужний розчин здатний руйнувати кератин волосу, а у разі навіть тривалої дії на нього кислотного-сольового розчину помітних змін не спостерігається.

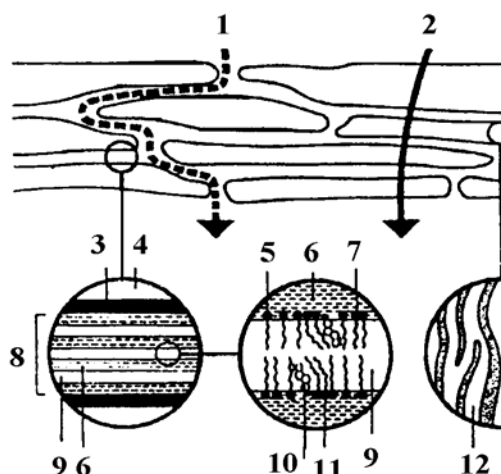


Рисунок 1.1 – **Можливі мікро-шляхи дифузії реагентів через епідерміс шкіри:**

міжклітинний (1) і трансклітинний (2) шлях; плазматична оболонка (3), цитоплазма клітини (4), жирна кислота (5), вода (6), керамід (7), міжклітинний проміжок (8), ліпід (9), холестерин (10), трансгліцерид (11), мінімальний ліпід (12), кератин (13)

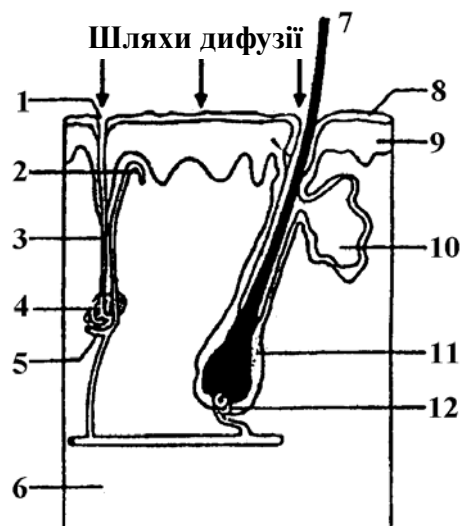


Рисунок 1.2 – **Можливі шляхи дифузії реагентів до базальної мембрани:**

потова залоза (1), підепідермальний капіляр (2), екзокринна потова протока (3) і залоза (4), судинне сплетення (5), дерма (6), стержень волосу (7), роговий шар (8), життєздатний епідерміс (9), сальна залоза (10), цибулина волосу (11), дермальний сосочок (12)

Під час взаємодії колагену з водним розчином реагентів відбувається подальша гідратація його структурних елементів. При цьому суттєво і практично лінійно збільшуються міжмолекулярні відстані у досліджуваному інтервалі обводнення дерми. Збільшення вологості в колагені дерми супроводжується приростом площі поперечного перерізу фібрил при збереженні площі поперечного перерізу молекул. Так, при незмінній довжині мікрофібрил і 60 % вологості площа перерізу фібрил зростає в три рази, при цьому міжмолекулярні проміжки збільшуються до 0,6-0,8 нм, а міжмікрофібрилярні – до 2,74 нм [14].

Таким чином, водні розчини реагентів активно впливають на структуру колагену, зокрема на мікрофібрилярному рівні, і тим самим створюють умови для дифузії і ефективної взаємодії реагентів більших розмірів молекул.

Збільшенню міжструктурних відстаней у колагені дерми сприяє кислотнo-сольова обробка, при якій відбувається часткова дегідратація поліпептидних ланцюгів макромолекул і зростання міжмолекулярних проміжків, що супроводжується підвищенням доступності функціональних груп колагену до взаємодії з реагентами. На відміну від колагену тривала кислотнo-сольова обробка кератину, що потрібна для видалення вуглеводневих сполук з дерми хутрової сировини, не веде до суттєвих структурних змін волосяного покриву. У випадку ж шкіряної

сировини рафінація колагену дерми відбувається під час тривалої лужної обробки.

Таким чином, як колаген, так і кератин завдяки наявності функціональних груп кислотного і основного характеру мають потенційну здатність до взаємодії з різними реагентами, однак для її реалізації потрібно створювати певні технологічні умови шляхом підготовки колагенової та кератинової структур з метою доступності активних груп білків до відповідних реагентів. У технологіях переробки шкіряної і хутрової сировини колаген має більш мобільну структурну організацію, тому виявляє підвищену активність і варіювання комплексу експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів різного призначення. Розрахунки доступності функціональних груп макромолекул колагену після рафінації дерми показують, що активні групи сприятливо розташовані й потенційно доступні для хімічних реагентів. Зокрема, відстані між групами кислотного і основного характеру в мікрофібрилах 0,6-0,8 нм забезпечують ефективну взаємодію колагену з гідроксосульфатохромовими комплексами розміром 0,6 нм з 60-65 % карбоксильних груп. При розробці нових технологій з ефективним проведенням колоїдно-хімічних процесів потрібно враховувати особливості структури колагену і кератину, доступність і активність функціональних груп макромолекул до хімічних реагентів, цілеспрямоване регулювання режимом технологічних обробок для їх прогнозування у виробництві шкіряних і хутрових матеріалів.

Для дослідження структурних перетворень колагену дерми в технологічних обробках ефективно можуть бути використані електронно-мікроскопічні та сорбційні методи. При цьому сорбційні методи дослідження дають можливість отримати важливу інформацію про структурні особливості колагену дерми і фізико-хімічні та технологічні властивості напівфабрикату. Зокрема, це стосується сорбції парів води, водопоглинання тощо.

Особливість структурних перетворень колагену дерми можна бачити на прикладі обробок шкур бичини мокросоленого консервування, що мають найрівномірнішу структуру по топографічних ділянках. Зразки напівфабрикату відбирали з симетричних ділянок однієї шкіри. Для збереження структури, сформованої на відповідних стадіях обробки, проводиться спиртово-ефірна сушка зразків [15, 16].

Електронно-мікроскопічні дослідження структури напівфабрикату проводяться на растровому електронному мікроскопі «РЕММА-102» (Україна). Параметри пористої структури визначаються методом сорбції парів води на вакуумній сорбційній установці з пружинними кварцовими

терезами Мак-Бена-Бакра при температурі 19,5-20,5 °С. Отримані ізотерми сорбції парів води обробляються з використанням теорії БЕТ.

Комплексні дослідження зміни мікроструктури і сорбційних характеристик як поглинання водяної пари, так і води напівфабрикатом під час формування голини і шкіри [12, 17-19] дають можливість виявити особливості звільнення структури колагену дерми від неколагенових утворень і заміну їх на кластерні водні розчини хімічних реагентів. Завдяки цьому сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру, окремі волокна якої об'єднані у пучки, між якими спостерігаються пустоти, заповнені технологічним розчином (рис. 1.3,а). Це знаходить своє відображення у зміні величини сумарної капілярної вологості з 81,0 до 109 % (табл. 1.1). На першому технологічному етапі формування шкіри кластерна вода витісняється відповідними хімічними реагентами. Внаслідок такого механізму формування голини і шкіри досягається висока швидкість дифузії й, відповідно, перебігу відмочувально-зольних процесів.

Таблиця 1.1 – Сорбційні властивості напівфабрикату на різних етапах обробки сировини

Напівфабрикат після процесу	Питома поверхня, м ² /г	Максимальна сорбція водяної пари, %	Гігроскопічність, %	Сумарна капілярна волога, %
Відмочування сировини	47,0	45,0	57,0	81,0
Зоління	108,0	48,0	59,0	93,0
Знезолювання–м'якшення	119,0	55,0	64,0	109,0
Дублення	88,0	38,0	56,0	91,0

Під дією зольного розчину структура дерми ущільнюється (рис. 1.3,б) внаслідок тимчасового структурування і утворення кальцієво-колагенових комплексів, що виражається в руйнуванні поліпептидних зв'язків між ланцюгами і утворенні нових поперечних зв'язків за участю іонів кальцію.

Під час знезолювання–м'якшення зі структури дерми виділяються зольні реагенти, мукополісахариди і зменшується вміст води. Такі зміни показано на рис. 1.4,а у вигляді чітко окреслених пучків волокон і збільшених проміжків між ними. Під дією кислотно-сольової обробки відбувається подальше зневоднювання фібрилярної структури дерми, що зафіксовано під час хімічного структурування ГСХК у процесі дублення (рис. 1.4,б). У цьому разі добре виявляються елементарні волокна колагену дерми розмірами в межах двох мкм, що утворюють стабілізовану капілярно-пористу структуру.

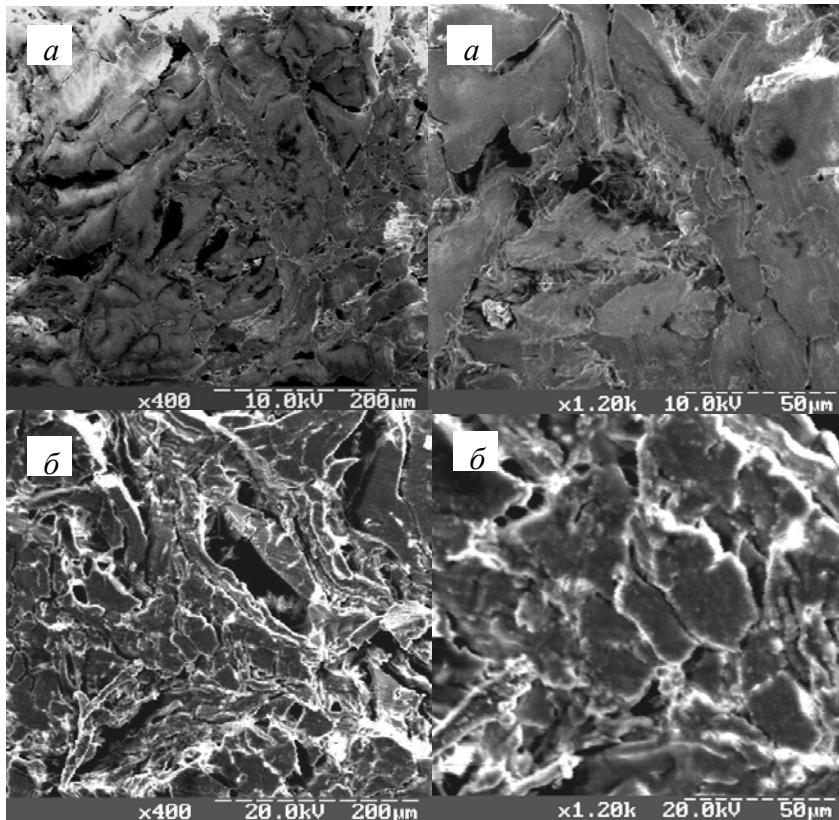


Рисунок 1.3 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкіри після відмочування (а) і зоління (б)

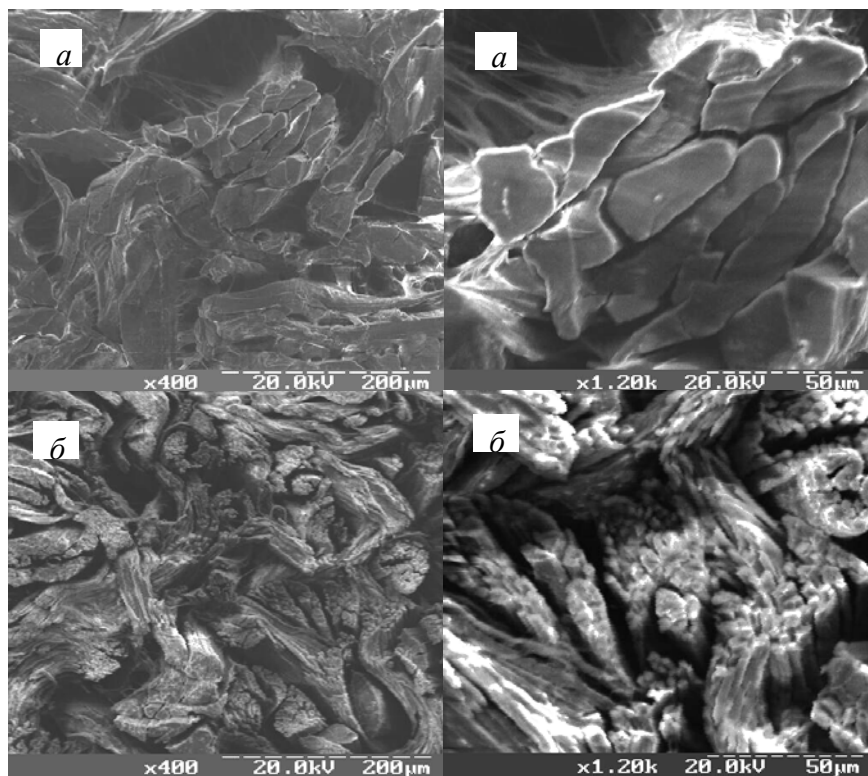


Рисунок 1.4 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату після м'якшення (а) і дублення (б)

При використанні дубителів органічного походження з суттєво більшими розмірами частинок, що мають меншу дифундуючу здатність порів-

няно з гідроксосульфатохромовими комплексами [20], процес структурування відбувається на міжмікрофібрилярному рівні, а також проявляються ефективні взаємодії з колагеном у порах більших розмірів [21].

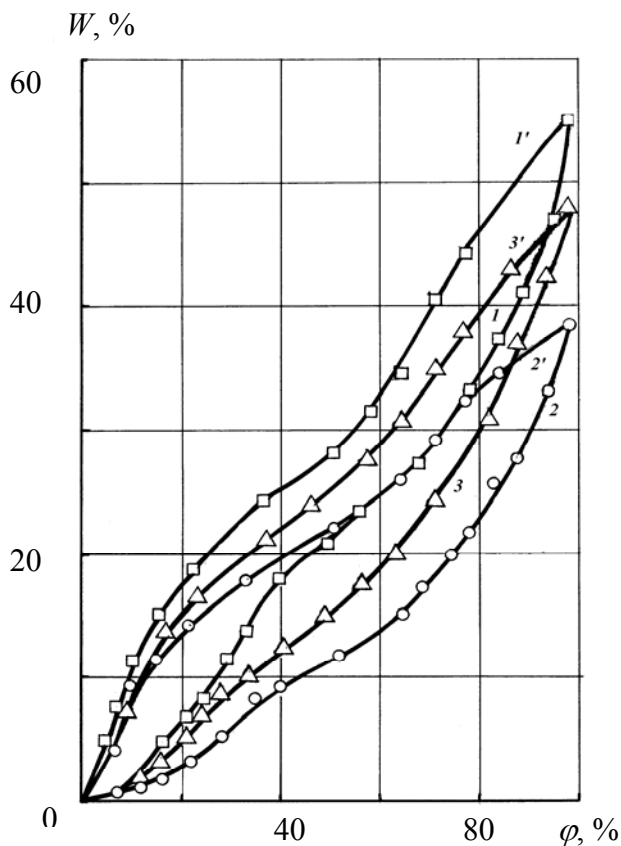


Рисунок 1.5 – Ізотерми сорбції (1-3) та десорбції (1'-3') водяної пари зразками напівфабрикату при 20 °С: після знезолювання–м'якшення (1, 1'); дублення і віджимання (2, 2'); зоління і міздріння (3, 3')

Характер поетапних структурних перетворень колагену дерми, що спостерігається на електронно-мікроскопічних зображеннях відповідних зразків, корелює з особливостями зміни їх сорбційних характеристик (рис. 1.5, табл. 1.1) [22, 23]. Отримані ізотерми сорбції парів води на зразках залежно від попередньої обробки напівфабрикату суттєво відрізняються, причому це стосується як їх форми, так і абсолютних величин вологовмісту. Разом з тим характер зміни форми кривих сорбції свідчить про широкий розподіл розмірів пор і відносно великопористу структуру досліджуваних зразків, оскільки більша частина сорбованої води відповідає ділянці великих значень відносного тиску водяної пари, а саме капілярній конденсації.

На початку сорбції криві ізотерми мають лінійну залежність $W = f(\phi)$ до $P/P_s = 0,1-0,2$. Криві десорбції утворюють гістерезис з кривими сорбції. На кривих сорбції-десорбції виділяються три основні ділянки без різких переходів, причому перша ділянка відповідає невеликій сорбції води (2,0-3,0 %), але при десорбції їй відповідають набагато більші значення залишкової води (10,0-12,0 %), що може свідчити про високу гідрофільність внутрішньої структури колагену дерми на різних стадіях обробки, починаючи з відмоченої сировини.

Найбільші відмінності між зразками на ізотермах сорбції проявляються уже при низьких значеннях відносного тиску водяної пари і зберігаються до повного завершення процесу капілярної конденсації. Максимальна різниця в сорбції досягає 17,0 % між зразками дубленої дерми і знезоленої-м'якшеної голини, вологоємність якої становить 55,0 %. Це може бути зумовлено зменшенням концентрації гідрофільних груп

внаслідок утворення сполук з участю діадерних гідроксосульфато-хромових комплексів та іонізованих карбоксильних груп. Разом з тим отримані дані вологоємності дубленого напівфабрикату свідчать про досить високий ступінь гідрофільності досліджуваних зразків за відсутності жирових речовин, які б могли, залежно від їхнього хімічного складу, суттєво зменшити вологоємність готової шкіри.

Подібний ефект спостерігається в зеленій голині, що проявляється в зменшенні сорбції води на 7 % порівняно зі знезеленою і м'якшеною голиною. При цьому відбуваються складні процеси, пов'язані, з одного боку, з руйнуванням між- і мікрофібрилярних зв'язків між аміно- і карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів, що може спричинити зменшення сорбційної здатності напівфабрикату, а з іншого боку – утворюються комплексні сполуки кальцію з амінокислотними залишками макромолекул колагену, що супроводжується зменшенням кількості адсорбованої води. Отримані дані свідчать про домінуючу роль другого процесу при золінні шкіряної сировини. Водночас зразок контрольного варіанта зоління з більшим ступенем структурованості комплексами кальцію проявляє менші значення сорбції води на 4-5 % порівняно з дослідним зразком після зоління.

Дещо неочікуваний ефект спостерігається при сорбції водяної пари зразком, отриманим після відмочування шкіряної сировини, що проявився у поглинанні близько 45,0 % води, що відповідає її вмісту в зеленому зразку. Це зумовлено можливим підвищенням вологоємності внаслідок впливу терпенової емульсії як прискорювача ВЗП, на руйнування мембранел жирових клітин та часткового видалення білково-мукополісахаридних комплексів при відмочуванні.

Максимальне значення вологоємності знезеленого і м'якшеного напівфабрикату викликане зменшенням вмісту хімічно зв'язаного кальцію в дермі внаслідок перетворення його комплексних сполук у розчинний стан під впливом надлишку сульфату амонію і частковим видаленням із структури. Крім того, видалення залишків продуктів деструкції кератину із волосяних сумок, мукополісахаридів з міжфібрилярних проміжків внаслідок часткового руйнування відносно слабких міжфібрилярних зв'язків також сприяє підвищенню гідрофільності й вологоємності такого напівфабрикату.

Питома поверхня зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу розрахована за рівнянням БЕТ в інтервалі відносної вологості 0,05-0,25 % змінюється в інтервалі 47,0-119 м²/г (табл. 1.1), причому цей показник набуває максимального значення у разі знезеленого і м'якшеного напівфабрикату. При низькому тиску водяної пари не проявляється підвищена гідрофільність сировини,

проте вона спостерігається при підвищеному тиску. Причиною цього можуть бути розклинювальні напруження в порах дерми, що зростають зі збільшенням сорбції водяної пари.

Обробка кривих десорбції водяної пари зразками шкіряного напівфабрикату з використанням рівняння Кельвіна-Томсона дала можливість визначити особливості зміни пористої структури досліджуваного напівфабрикату в процесі його формування. Це виражається у формі й взаємному розташуванні інтегральних і диференціальних кривих розподілу пор за розмірами (рис. 1.6). Для всіх зразків напівфабрикату характерна наявність мікро-, супермікро- і

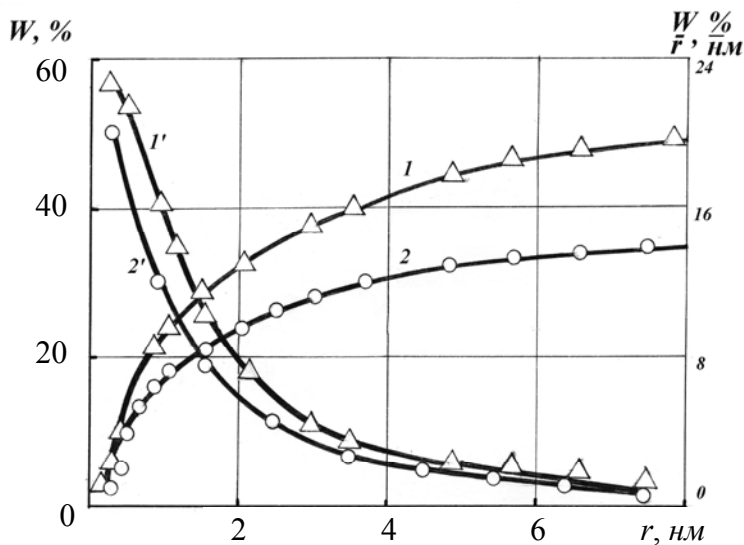


Рисунок 1.6 – Інтегральні (1, 2) й диференціальні (1', 2') залежності десорбції водяної пари від радіуса капіляра шкіряного напівфабрикату: після знезолування-м'якшення (1); дублення-віджимання (2)

мезопор з радіусами в інтервалі 0,25-8,0 нм, що відповідає класифікації, прийнятій IUPAC, причому мікропори відповідають розмірам меншим ніж 0,6-0,7 нм, супермікропори $0,7 < r < 1,5-1,6$ нм і мезопори $1,6 < r < 50$ нм.

Співвідношення мезо- і мікропор за об'ємом (разом з супермікропорами) після дублення порівняно зі зразками, отриманими після відмочування сировини та знезолування-м'якшення напівфабрикату, поступово зростає відповідно з 4,0/1,0 до 5,5/1,0 і до 6,6/1,0, а об'єм

мікропор при цьому зменшується на 38,0 %. Це можна пояснити утрудненою десорбцією молекул води із мікропористої мікрофібрилярної структури колагену дерми після хромового дублення.

Про стан води в порах шкіряного напівфабрикату на різних стадіях його обробки можуть свідчити результати термогравікалориметричних досліджень [20] десорбції води в критичних точках на кривій кінетики зміни температури зразка в ізотермічних умовах зневоднювання при 80 і 100 °С. Внаслідок проведення досліджень зразків шкіряного напівфабрикату, відібраних на різних технологічних стадіях обробки на відповідних кінетичних кривих у процесі послідовного зневоднювання, встановлено наявність ділянок, які можуть відповідати різному стану води в напівфабрикаті та її зв'язку з колагеном (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Стан води у пористій структурі обводненого напівфабрикату

Напівфабрикат після технологічної стадії	Диференційна вологоємність, %			
	капілярна		адсорбційного шару	
	макропор	мезо-, мікропор	полімолекулярного	мономолекулярного
Зоління–міздріння	46,0	47,0	19,0	8,0
	52,0	47,0	22,0	13,0
Знезолювання–м'якшення	52,0	57,0	22,0	12,0
	90,0	50,0	22,0	11,0
Дублення–віджимання	56,0	55,0	13,0	4,0
Наповнення	41,0	38,0	12,0	4,0
	35,0	56,0	15,0	4,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідно містять значення показників дослідного і контрольного варіантів обробки напівфабрикату

Обводнені зразки шкіряного напівфабрикату характеризуються великим об'ємом поглинання води його структурою. Внаслідок обводнення зростають відстані між макромолекулами, мікрофібрилами та іншими елементами волокнистої структури колагену внаслідок руйнування водневих та частини іонних зв'язків. Цьому процесу повинно протидіяти структурування дерми як тимчасове під час її зоління, так і постійне – під час дублення.

Як свідчать отримані експериментальні дані, характер зміни обводнених зразків напівфабрикату послідовних стадій його обробки корелює з максимальними величинами сорбції водяної пари при суттєво більших значеннях для обводнених зразків. Відносне зростання об'єму води у мезо-, мікропорах для зразків наповнених, особливо для контрольного варіанта обробки, зумовлене не тільки глибшим розпушенням фібрилярної структури колагену, а й можливим утворенням щільнішого зовнішнього шару структури, через який видаляється вода. У цьому випадку і співвідношення капілярної води у макро- і мезо-, мікропорах є мінімальним (1,4 рази). У той час як для зразків знезолених і м'якшених контрольного варіанта таке співвідношення є максимальним і дорівнює 3,5/1,0. Це свідчить про надмірне обводнення голини при золінні, що супроводжується великим розпушуванням і, відповідно, потребує значної кількості наповнювальних матеріалів для попередження пухлинуватості й пухкості готової шкіри.

Адсорбційна вода, що залишилась у структурі напівфабрикату після видалення капілярної, має тенденцію до зниження її вмісту в його

структурі по мірі наближення переробки до готової шкіри. Величини водопоглинання і сорбції водяної пари шкіряним напівфабрикатом перебувають у кореляційній залежності стану зразків на різних стадіях технологічного процесу.

Таким чином, проведення низки технологічних обробок шкіряного напівфабрикату, спрямованих на розпушення фібрилярної структури дерми під час зоління і звільнення її від неколагенових утворень, сприяє формуванню голини та шкіри. При цьому об'єм мезопор колагену дерми зростає під час зоління і подальшого його структурування. Відповідно зростає й об'єм макропор, що потребує додаткового комплексного наповнювання дубленого напівфабрикату з використанням дисперсій полімерів, рослинних і синтетичних дубителів та жирувальних матеріалів. Питома поверхня досліджених зразків після хімічного структурування дерми змінюється на 17 %. По мірі формування структури шкіряного матеріалу під час проведення технологічного процесу спостерігається спочатку зростання питомої поверхні й максимальної адсорбції водяної пари до постійного структурування дерми гідроксосульфатохромовими комплексами, а після дублення ці показники знижуються відповідно на 26,0 і 31,0 %. Ефект, що спостерігається, зумовлений проходженням двох процесів – розпушування структури колагену дерми та його структурування під час дублення за домінуючої ролі першого процесу аж до дублення.

Криві розподілу пор за розмірами у шкіряному напівфабрикаті дали можливість установити, що пориста структура характеризується наявністю мікро-, супермікро- і мезопор, причому перехід від мезо- до мікроструктури відбувається в інтервалі значень радіусів пор 1,5-1,6 нм, залежно від стадії обробки шкіряного напівфабрикату. При цьому співвідношення мезо- і мікропор структури збільшується від 4,0/1,0 після відмочування шкур до 6,6/1,0 для дублених зразків при загальному зменшенні мезопор після дублення на 26,0 %.

Дослідження десорбції води з напівфабрикату дало можливість установити наявність води різних видів та їх співвідношення у капілярнопористій структурі обводнених зразків. Під час формування шкіряного матеріалу співвідношення між капілярною водою у мезо- й мікропорах та вмістом води, що утворює полімолекулярний шар, зростає відповідно з 2,4/2,5/1,0 до 3,4-4,3/ 3,2-4,2/1,0 при зменшенні абсолютного об'єму води, що відповідає адсорбційній воді, на 34,0 %. Отримані результати дослідження свідчать про глибокі структурні перетворення при дубленні колагену дерми, на що вказує його взаємодія з водою при максимальному обводненні порівняно з взаємодією з водяною парою. Абсолютні досить високі значення

вологомісткості вказують на потребу заміщення частини води макро- і мезопор хімічними матеріалами, переважно гідрофобної природи, для отримання водостійкої структури шкіри. При цьому процес водопоглинання і віддавання води напівфабрикатом після дублення має зворотний характер.

1.2 Колоїдно-хімічні особливості взаємодії дерми з хімічними реагентами

На першій стадії відмочування сировини знижується концентрація консервуючих матеріалів у міжструктурних утвореннях шкіри внаслідок її вирівнювання в системі біологічна мембрана–технологічний розчин, що містить ПАР і антисептик або інші допоміжні речовини лужного характеру. Одночасно зі зменшенням концентрації солей у консервованій шкірі з неї вимиваються глобулярні білки і руйнуються міжклітинні та внутрішньомембранні водневі й іонні зв'язки.

Оскільки найпоширенішою сировиною для шкіряного виробництва є шкіри ВРХ мокросолоного консервування, то ВЗП переробки такої сировини, підібраної у виробничі партії, починають з короткочасового промивання (0,5 год.), під час якого вона в основному звільняється від консервуючих матеріалів, що є на поверхні сировини. ВЗП проводяться у підвісному великогабаритному барабані фірми «Olcina» (Іспанія) об'ємом 21,0 м³ при постійній температурі. Крім води (100 %), для промивання використовується лужний реагент – карбонат натрію, який сприяє поповненню води, втраченої при консервуванні. Усі хімічні матеріали у ВЗП (рис. 1.7) [6-9, 24] дозуються залежно від маси сировини.

Хімічний матеріал	Відмочування				Зневолошування		Зоління
	Вода, ПАР, Na_2CO_3	Вода, ПАР, Na_2CO_3	+ ферментний препарат	+ NaHS	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, амінний препарат	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHS , Na_2S	Вода, Na_2S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Концентрація матеріалу, кг/м ³	3,125	7,5	11,25	13,25	30,0	50,875	73
Зливання ↓ Видалення волосу ↓ Зливання ↓							

Рисунок 1.7 – Схема технологічного процесу відмочування–зоління

Для прискорення масообміну між технологічним розчином і сировиною, під час якого видаляються консервуючі агенти з сировини і досягається необхідний ступінь обводнення, процеси промивання, відмочування та зневолошування проводяться при постійному перемішуванні. Під час зоління режим обертання барабана задається періодичним для запобігання надмірної бубняви і появи таких дефектів, як пухкість і пухлинуватість, які є результатом надмірної втрати білкових речовин, руйнування ретикулярного білку та розшарування сосочкового і сітчастого шарів дерми.

Дослідження дифузії зольного розчину в структуру дерми різних видів сировини ВРХ показують суттєву різницю швидкості його проникання в різних топографічних ділянках. Розрахунок коефіцієнтів дифузії зольного розчину в структуру дерми проводиться за формулою [25, 26]:

$$D_j = \frac{H^2}{\pi^2 (\tau_{i+1} - \tau_i)} \ln \left| \frac{M_i - M_{i+1}}{M_{i+1} - M_i} \right|, \quad (1.1)$$

де D_j – експериментальне значення коефіцієнта дифузії у точці кінця інтервалу j і початку інтервалу $j+1$, тобто у точці виміру i , $\text{м}^2/\text{с}$; $\tau_{i+1} - \tau_i$ – інтервал часу між третім і другим вимірами маси зразка, при цьому повинна обов'язково виконуватись умова $\tau_i - \tau_{i+1} = \tau_{i+1} - \tau_i$; M_{i-1} , M_i , M_{i+1} – маси зразка, кг, для відповідних значень τ .

Внаслідок проведених досліджень [27, 28] встановлено, що найбільша швидкість дифузії лужного розчину в структуру дерми і відмінність її для різних видів сировини ВРХ (рис. 1.8) спостерігається протягом перших 2-4 год процесу. При цьому найбільші значення вимірюваного показника мають місце у разі обробки виростка на всьому досліджуваному часовому інтервалі. У порядку зменшення швидкості поглинання зольного розчину у дерму різні види сировини можна розташувати в такий ряд: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка.

Необхідно відзначити суттєву відмінність у поглинанні, зольного розчину різними топографічними ділянками зразків. Найбільше поглинають розчин і його інгредієнти пухкі ділянки – пашини, а найменше – щільні, якими є ділянки огузку. Так, процес безперервного поглинання зольного розчину в першому випадку для бичини важкої досягає 50 % через 2 год, а у другому 50 % – через 5 год. Для виростка ці ж показники відповідно становлять 90 і 90 % за 4 год. Якщо процес поглинання робочого розчину пухкими ділянками за початкової

концентрації лужних реагентів для виростка рівноважного стану досягає за 5 год, то для бичини важкої за цей же час ступінь можливого

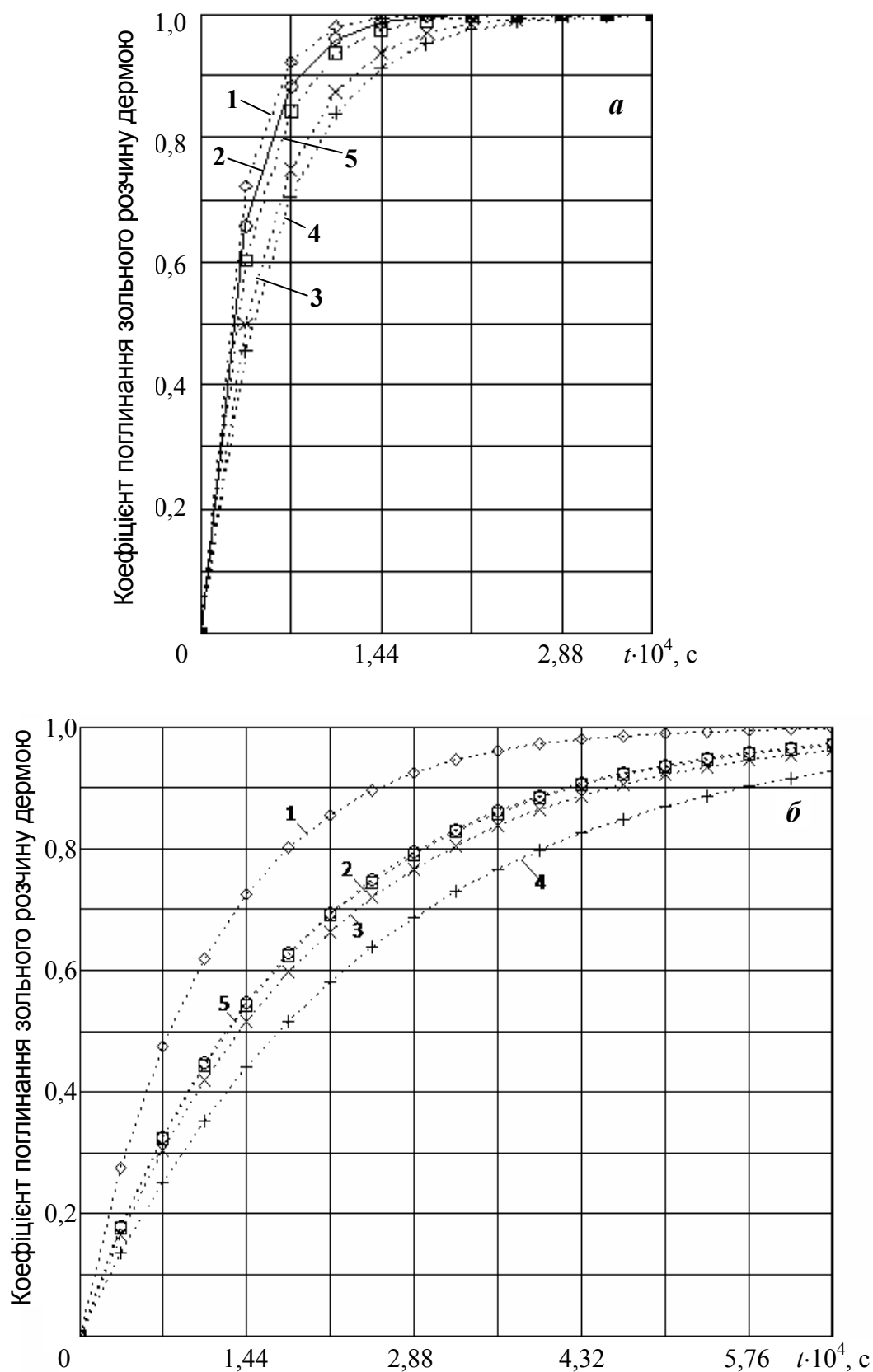


Рисунок 1.8 – Криві відносного поглинання зольного розчину дермою виростка (а) та бичини важкої (б) на різних топографічних ділянках:
1 – пашина; 2 – пола; 3 – вороток; 4 – огүзок; 5 – середнє

поглинання розчину становить тільки 80 %, а для умовно повного поглинання в зв'язку з помітним сповільненням дифузії потрібно ще понад 12 год. Проміжними за швидкістю дифузії є топографічні ділянки воротка і пол.

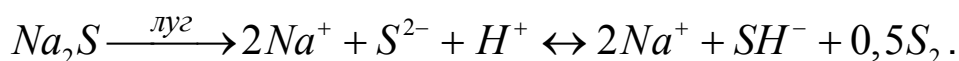
За швидкістю поглинання зольного розчину пухкими і щільними ділянками сировини ВРХ різної маси її можна розташувати відповідно до коефіцієнтів дифузії в ряд у порядку зростання: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка. При переході від пухких до щільних ділянок шкур різних мас дифузія знижується, причому найбільші його відхилення від середнього значення у пухких ділянках, а найменші – у щільних. Необхідно зазначити, що для бичини важкої процес дифузії зольного розчину у найщільніші ділянки становить 85 % через 13 год, тоді як його дифузія у пащини за цей час досягає майже максимального значення.

Дослідження швидкості дифузії і величини поглинання інгредієнтів зольного розчину дермою шкур ВРХ показало, що процес взаємодії зольного розчину з сировиною суттєво відрізняється в різних топографічних ділянках і переважає зворотну дифузію неволокнистих білків та інших неколагенових утворень у технологічний розчин, що викликає набубнявлення голини. У зв'язку з цим необхідно контролювати тривалість процесу зоління з урахуванням особливостей кінетики дифузії, щоб не допускати надмірної бубняви голини для запобігання суттєвому зменшенню площі напівфабрикату і появи зольних дефектів. У разі надмірної бубняви і, відповідно, неконтрольованого видалення неколагенових компонентів можливе відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого. Тому процес зоління обов'язково має бути контрольованим з урахуванням кінетики дифузії зольного розчину, саме в найменш щільних ділянках сировини.

Таким чином, досліджено кінетику процесу поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками дерми протягом лужної обробки шкур великої рогатої худоби і встановлено максимальну неоднорідність у найменш щільних ділянках – пащинах. На основі аналізу кінетики поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками в реальному технологічному процесі під час дії на шкури великих механічних навантажень, які суттєво прискорюють процес дифузії технологічного розчину і враховуючи особливості кінетики його дифузії у пухкі ділянки, досягнуто скорочення тривалості технологічної обробки шкіряної сировини на 20-25 %.

Найчастіше у виробництві шкір під час зоління використовуються гідроксид кальцію та прискорювач сульфід натрію, який одночасно виконує функцію відновника. Можливе використання також гідроксиду

натрію і карбонату натрію. Зневолошувальний ефект під час використання чисто вапняного розчину зумовлений його дією, насамперед, на глікозаміноглікани базальної мембрани епідермісу і волосяних сумок, а сульфідний розчин діє на кератин волосу і епідермісу [28, 29]. При цьому дія останнього на колаген дерми є набагато меншою, ніж вапняного, що містить сульфідний розчин. Іони SH самотійно не діють, гідролізуючи на кератин. При додаванні до розчину сульфиду натрію іонна рівновага зміщується в бік утворення S^{2-} -іонів, що супроводжується відновлювальним розщепленням групи цистину:



Така дія сульфідного зольника має місце при високому значенні рН середовища, в якому концентрація S^{2-} -іонів у розчині значна.

В основі процесів зневолошувально-зольних процесі лежить комплекс фізико-хімічних явищ, пов'язаних з взаємодією компонентів шкіри, насамперед, з лужними реагентами. При цьому відбувається спочатку водопоглинання з бубнявінням шкур, «розкриттям» структури дерми, частковим видаленням глобулярних білків, полісахаридів і жирових речовин внаслідок руйнування клітин основної речовини і епідермісу та волосу. Завдяки амфотерній природі колаген може суттєво змінювати свої властивості залежно від рН середовища.

Динамічний характер структуроутворення у водних розчинах зумовлює унікальні властивості як самої води, так і розчинів речовин різної хімічної природи. Згідно з кластерною моделлю у воді існує певна динамічна рівновага між групами дипольних молекул води, з'єднаними водневими зв'язками – кластерами і окремими неасоційованими молекулами води. Наявність у воді упорядкованих утворень – кластерів, що мають близьку до сфероподібної форми, і неупорядкованих окремих молекул приводить до специфічних ефектів, що залежать від хімічної природи та будови введених у воду реагентів. У разі іонних сполук можуть існувати три гідратні шари навколо іону, які відрізняються силою взаємодії та ступенем упорядкованості молекул води. Внутрішній шар безпосередньо оточує катіон або аніон і відповідає гідратаційному шару з упорядкованих молекул води, другий – менш упорядкований і третій – фактично об'ємна вода.

Відстань між іонами у водному розчині електроліту залежить не тільки від його концентрації, а й від природи іону. Так, в 0,1 М розчині електроліту середня відстань між іонами дорівнює 2 нм, тому молекули води віддалені від іонів не більш, як на 1 нм чи на 0,36 діаметра води. При переході до більш концентрованих розчинів електролітів така модель перетворюється на двошарову. У випадку катіонів та аніонів з

високою щільністю електричного заряду навколо них утворюється гідратний шар зв'язаної води з високою упорядкованістю, причому атоми кисню у разі катіонів орієнтуються в напрямку іону, а у разі аніону – атомами водню таким же чином. До таких іонів належать Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- . Вода навколо таких іонів має більшу в'язкість, а, отже, і щільність порівняно з об'ємною водою і такий розчин дифундує через нейтральні до неї мембрани порівняно з іонами великих розмірів, якими є K^+ , NH_4^+ , Cl^- , ClO_4^{2-} , NO_3^- . Такі іони діють навпаки – сітчаста структура розчину втрачає свою упорядкованість, хоча безпосередньо навколо іона вона існує. У цьому випадку в'язкість розчину зменшується, а проникність мембрани збільшується.

Вода в колагені шкіри існує в різному структурному стані. Згідно з даними ядерного магнітного резонансу встановлено, що в колагені велика кількість води зв'язана з гідрофільними групами у вигляді гідратів, причому тривалість життя молекул води у зв'язаному стані становить 10^{-6} с, що в 10^5 - 10^6 разів більше ніж у кластері об'ємної води. Дослідженням сорбційних процесів у системі колаген–вода показано, що вода в колагені поляризована під впливом іоногенних груп колагену, упорядкована і утворює адсорбційні шари. У цих шарах на одному витку макромолекул колагену (2,86 нм) міститься шість повторюваних ланцюжків молекул води довжиною 0,474 нм при довжині водневого зв'язку 0,29 нм. У зв'язаній воді рівноважна концентрація іонів Na^+ , що завжди наявні в підготовчих процесах формування структури голини, в колагені і клітинах дерми становить тільки 10 % щодо його концентрації в зовнішній сфері адсорбційного шару.

Таким чином, вода, взаємодіючи з розчинами електролітів, ПАР, іншими реагентами, клітинами мембран колагену і основної речовини, змінюючи свої фізико-хімічні властивості й структуру, а також структуру хімічних реагентів та їх реакційну здатність суттєво впливає на кінетику і механізм підготовчих процесів формування структури голини.

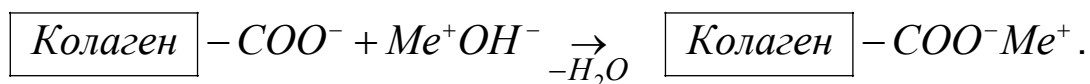
Механізм взаємодії колагену з лужними розчинами полягає в дисоціації карбоксильних груп внаслідок нейтралізації позитивного заряду азотовмісних груп гідроксильними групами лугу з виділенням теплової енергії 15,32 кДж/г колагену дерми у випадку гідроксиду натрію. Внаслідок іонізації функціональних груп та їх електростатичного відштовхування ослабляються міжмолекулярні взаємодії в структурі колагену дерми. Це сприяє додатковому водопоглинанню та бубнявінню голини.

При цьому відбувається нерівномірний розподіл іонів, здатних до дифузії, в технологічному розчині. Після повної іонізації карбоксильних груп у бічних ланцюгах макромолекул колагену припиняється

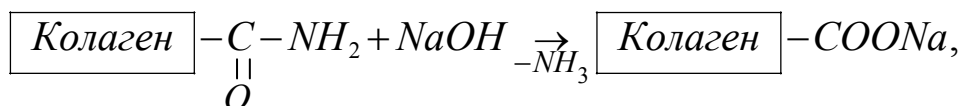
збільшення фіксованих іонів. Механізм бубнявіння дерми може бути зумовлений виникненням осмотичного тиску внаслідок виникнення градієнта концентрацій між фіксованими іонами колагеном дерми і в технологічному розчині. Одночасно відбувається електростатичне відштовхування і дипольна взаємодія в поліпептидних ланцюгах колагену. При цьому поліпептидні ланцюги деформуються і макромолекули розкручуються й скорочуються. Цьому процесу сприяє притягування зарядженими центрами полярних молекул води, що підсилює бубняву дерми.

Отже, бубнява є сумарним ефектом трьох факторів: осмотичного тиску в дермі, електростатичного відштовхування однойменно заряджених груп та іондипольної взаємодії молекул води із зарядженими групами макромолекул колагену.

У лужному середовищі порушуються іонні зв'язки в структурі колагену дерми і звільнені карбоксильні групи бокових ланцюгів взаємодіють з катіоном луку за схемою:



За наявності катіонів кальцію утворюється його сполука, з колагеном, що слабо дисоціює. Головні хімічні зміни колагену при золінні дерми полягають у реанімації амідних груп аспарагіну і глутаміну за схемою:



що змінює ізоелектричні властивості колагену дерми, при цьому рН ізоелектричної точки знижується до 4,5-5,0.

Потрібно зазначити, що поданими схемами зображена спрощена взаємодія колагену дерми з лугами, оскільки його протилежно заряджені групи не збігаються за кількістю. До того ж групи кислотного і основного характеру амінокислотних залишків макромолекул колагену мають різний ступінь дисоціації.

Електрохімічні процеси в структурі колагену дерми ускладнені одночасним руйнуванням водневих, іонних, міжмолекулярних, внутрішньо-молекулярних зв'язків.

Ступінь бубняви, що зумовлений фізико-хімічною сорбцією води макромолекулами колагену, визначає «розкриття» його структурних елементів і суттєво залежить від природи хімічних реагентів та складу зольного розчину. Вапняні зольні розчини викликають меншу бубняву дерми порівняно з гідроксидом натрію та його сумішшю з сульфідом натрію. Такі відмінності зумовлені більшою розчинністю гідроксиду

натрію, з одного боку, і утворенням малодисоційованих сполук кальцію з колагеном, що сприяє зміцненню дерми.

Внаслідок бубняви лужної чи кислотної підсилюється взаємне розкручування спіралей поліпептидних ланцюгів і макромолекул колагену, що викликає потовщення з одночасним скороченням довжини мікрофібрил, елементарних волокон та їх пучків, а це веде до потовщення голини і зменшення її площі. Отже, для раціонального використання площі сировини і мінімізації витрати хімічних реагентів необхідно оптимізувати ступінь бубняви.

У лужному середовищі відбувається ряд хімічних процесів деструкційного характеру, а саме: відщеплення аміаку від залишків аспарагінової та глутамінової кислот, розрив іонних і водневих зв'язків, руйнування поперечних міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних зв'язків, що призводять до вивільнення заблокованих аміно-, карбоксильних і гідроксильних груп. Поряд з цим може відбуватись деполімеризація внаслідок розривів ковалентних зв'язків у головних ланцюгах з утворенням вільних аміно- та карбоксильних груп, а також відщеплення гуанідинової групи аргініну. Перебіг цих побічних реакцій відбувається значно повільніше ніж взаємодія лугів з карбоксильними групами в бокових радикалах макромолекул колагену.

Більш виражене розкриття фібрилярної структури дерми забезпечується використанням розчинів лугу із великим вмістом твердої фази (4,0-4,5 % гідроксиду кальцію маси сировини). Це зумовлено активною дією дисперсних частинок гідроксиду кальцію на структуру колагену та інших білків, а також основної речовини. Раціональнішим можна вважати використання в зольних процесах меншого вмісту дисперсного лугу, що сприяє не тільки отриманню якісних шкір, а й зменшенню забруднення стічних вод.

Введення солей у лужний розчин зменшує гідролізуючу дію на колаген, при цьому бубнява зменшується залежно від природи солі лужно-сольової обробки. Активні групи колагену адсорбують і нейтральні солі, змінюючи ступінь його обводнення. Розрізняють три групи солей за ступенем обводнення. Сильну бубняву колагену викликають роданати, йодиди, хлорати, солі барію, кальцію, магнію та літію, що виражається в суттєвому потовщенні та скороченні пучків колагенових волокон з одночасним зниженням їх гідротермічної стійкості. Вплив солей другої групи визначається їх концентрацією в розчині, наприклад низькі концентрації хлориду натрію викликають значну бубняву, а великі – зневоднення колагену. Солі третьої групи (сульфати, тіосульфати, карбонати) мають зневоднювальну здатність і не проявляють підвищеної адсорбційності.

При бубнявному золінні відбувається видалення з дерми великої частини глобулярних білків, полісахаридів, жирових речовин, що містяться в клітинах основної речовини, а також майже повне видалення білків епідермісу і волосу. Вплив стандартних лужних обробок на еластин і ретикулін зводиться до їх модифікації з розриванням ретикулінової сітки. Викликає сумнів уявлення про використання «загостреного» зольного розчину, яке може супроводжуватись частковим видаленням еластинових волокон.

Основна частина глобулярних білків видаляється на стадії відмочування, оскільки вони містяться в сольових розчинах сполучної тканини. Цей процес інтенсифікується використанням ПАР. Вважають, що від повноти видалення глобулярних білків і полісахаридів залежить розділеність колагенових волокон, оскільки вони є речовинами, котрі склеюють волокнисту структуру колагену голини.

Видалення основної речовини зі структури дерми сприяє поділу її волокнистої структури та підвищенню реакційної здатності колагену, що проявляється в такому: досягається часткова дезорієнтація елементів тонкої структури зі зменшенням її міцності. При цьому збільшується ступінь гідратації й бубняви нейтралізованої дерми та вихід желатину при нагріванні у воді, підвищується ступінь переварювання колагену ферментами.

Таким чином, у процесі відмочування і зоління сировини відбуваються складні колоїдно-хімічні явища, пов'язані з дифузією лужних реагентів в клітини основної речовини, що супроводжуються їх взаємодією, поділом структури дерми, підвищенням реакційної здатності колагену та видаленням неволоконних утворень у робочий розчин, що приводить до незворотної зміни і формування структури голини, міжструктурні простори якої заповнюються водними розчинами реагентів, які містять залишки зруйнованих білків, вуглеводів і жирів.

Одночасно зі змінами в структурі дерми під час зоління відбувається зневолошування, що полягає в ослабленні зв'язку волосу і епідермісу з дермою, яке забезпечує їх подальше видалення чи руйнування. Лужні реагенти справляють на кератин аналогічну щодо колагену дію, але з гідролізом дисульфідних зв'язків.

Беручи до уваги високу міцність цих зв'язків, для ефективного їх руйнування в зольні розчини вводять відновники – сульфіді, бісульфіді тощо. У разі технології з руйнуванням волосу концентрація цих реагентів набагато вища. Швидкість деструкції волосу суттєво залежить від значень рН і температури розчину і значно підвищується при $\text{pH} > 13,5$ й температурі понад $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ослаблення зв'язків волосу з волосяними сумками відбувається внаслідок гідролітичного руйнування епітеліальної тканини, якою є продукуючий шар епідермісу волосяних сумок і луковиць волосу. З підвищенням концентрації хімічних реагентів у зольному розчині руйнуються дисульфідні зв'язки в кератині. Найсуттєвіші зміни в складі волосу при лужній обробці проявляються у втраті сірки, основна маса якої міститься в корковому шарі зрілого волосу у вигляді дисульфідних місточків.

Отримані результати фізико-механічних випробувань волосу після його тривалої обробки розчином лугу вказують на збереження волосом достатньої міцності навіть при відщепленні від кератину близько 50 % сірки. Це дало підстави вважати, що зруйновані дисульфідні місточки в кератині були замінені хімічними зв'язками іншого типу.

Для зневолошування шкур, крім хімічних реагентів, використовуються також ферментні препарати, що відрізняються специфічною дією на кератин, колаген та інші компоненти сировини. Зневолошування шкіряної сировини з використанням ферментних препаратів характеризується специфічністю дії та високою їх каталітичною активністю, яка залежить від складу технологічного розчину та параметрів процесу.

Нові технології дають можливість формувати структуру голини з практично однаковою температурою гідротермічної стійкості. Внаслідок такого зоління за раніше існуючою технологією ВЗП зростає ступінь бубняви голини на 5-7 %, що призводить до втрати площі шкіри, а також до появи пухлинуватих шкір. Голина з помірним ступенем бубняви, що отримується за сучасною технологією з меншим вмістом мінеральних речовин, потребує, відповідно, і економного знезолювання зі зменшеною витратою матеріалу при нижчій температурі.

Таким чином, фізико-хімічні процеси перетворення шкур тварин на голину полягають у формуванні її пористої структури, особливості якої зумовлюються режимом технологічної обробки зі створенням оптимальних умов, насамперед для дифузії хімічних реагентів у клітини росткового шару епідермісу, цибулини волосу і дерму, що забезпечить збереження волосу, «розкриття» волокнистої структури колагену внаслідок руйнування клітин основної речовини шкіри та зв'язків вуглеводнево-протеїнових комплексів зі структурними елементами колагену. Ефективна післядифузійна взаємодія хімічних матеріалів з клітинами шкіри дає можливість створити помірну бубняву дерми шляхом регулювання рН як середовища, так і основної речовини клітин, що формує просторову структуру голини для забезпечення максимального виходу площі шкіри.

Змінюючи склад і структуру кластерів, утворених іонізованими молекулами хімічних реагентів і гідратними шарами води навколо них, можна цілеспрямовано впливати на кінетику і ступінь перебігу фізико-хімічних процесів при формуванні пористої структури голини. Це досягається використанням матеріалів, молекули яких утворюють у водних розчинах кластери переважно сферичної форми, що мають більшу рухомість і проникають у клітини основної речовини та фібрилярну структуру колагену. Причому гідратовані іони невеликого розміру з більшою щільністю електричного заряду проникають у структуру легше і викликають більший розклинювальний ефект, який залежить як від природи реагента, так і від його концентрації. Завдяки анізотропній фібрилярній структурі колагену водні розчини дифундованих хімічних реагентів локалізуються у вигляді лінійних кластерів переважно у полярних ділянках.

Використання встановленого механізму фізико-хімічних процесів формування структури голини стало основою створення маловідхідної технології зневолошування–зоління шкур ВРХ. Новітня технологія, що діє на АТ «Чинбар», дала можливість скоротити витрати води, хімічних матеріалів і тривалість процесу відповідно в 3, 2 і 4 рази порівняно з раніше існуючою технологією. За діючою маловідхідною технологією на АТ «Чинбар» вироблялись еластичні шкіри для верху взуття протягом 1991-2006 рр.

1.3 Розробка і впровадження новітніх технологій відмочувально-зольних процесів

Ефективність розроблених технологій визначається передусім ступенем використання сировини і хімічних матеріалів, у тому числі й води, їх тривалістю та відхідністю окремих процесів виробництва шкіри. Ці чинники безпосередньо впливають на техногенність виробництва, що зумовлено використанням у ВЗП великої кількості небезпечних для довкілля хімічних матеріалів. У зв'язку з цим розроблення новітніх технологій передбачає пошук нових і застосування менш токсичних матеріалів IV класу небезпеки, а також встановлення режимів, що забезпечують ефективніше їх використання для отримання продукції високої якості.

Якість шкіри великою мірою визначається ще на стадії формування голини [28, 30-33], коли відбуваються глибокі структурні зміни у дермі при взаємодії з хімічними реагентами на рівні міжмолекулярних і

фібрилярних поліпептидних ланцюгів колагену. Зважаючи на високу хімічну реакційність лужних матеріалів під час зоління, що можуть викликати незворотні деструктивні зміни амінокислотного складу колагену і призводити до дефектності шкіри, потрібно розробляти такі технології, за яких би зберігались високими фізико-механічні показники голини і шкіряного матеріалу.

1.3.1 Одностадійне зневолошування–зоління

Під час розробки новітніх технологій проведено комплекс наукових досліджень постадійного формування голини. При цьому особлива увага надається дослідженням впливу основних параметрів ВЗП на властивості голини і волосу. З апіорної інформації відомий складний характер таких залежностей, у зв'язку з чим для мінімізації витрат лужних матеріалів і визначення впливу температури на перебіг процесу одностадійного зоління (ОСЗ) використано математичне моделювання за *D*-оптимальним планом другого порядку [34, 35].

Встановлено [36-38], що найбільш впливовим фактором на витрату сировини і сортність шкіри є температура ВЗП та витрати гідроксиду кальцію. Такий вплив лужних реагентів під час зоління на вихідні змінні зумовлений суттєвою зміною структури дерми.

Проведені експерименти щодо впливу температури процесу і витрати Na_2CO_3 на кінетику відмочування за вмістом вологи у середньому шарі шкіри (табл. 1.4) показали, що підвищення температури технологічного розчину з 20 до 28 °С прискорює процес відмочування сировини при зниженні концентрації Na_2CO_3 . Так, навіть при зниженні концентрації Na_2CO_3 з 12 до 4 г/дм³, час відмочування скорочується на 37-39 %. При цьому досягається рівномірне обводнення сировини протягом 5,0-5,5 год.

Таблиця 1.4 – Кінетика вологовмісту середнього шару шкіряної сировини

Тривалість відмочування, год	Вологовміст, %, при температурі, °С	
	28*	20**
0	47,5	47,5
2,5	57,0 / 59,0	56,0 / 58,0
5,0	62,5 / 64,5	60,5 / 63,0
6,0	63,5 / 65,5	61,0 / 64,3
8,0	65,3 / 66,5	62,3 / 65,0
9,0	65,7 / 67,0	62,5 / 65,0

Примітка. У знаменнику подано значення вмісту води при використанні Na_2CO_3 концентрацією, г/дм³: * – 4, ** – 12

Дослідженням елементного складу рентгеноспектральним аналізом (табл. 1.5) [39] зразків сировини на різних стадіях обробки, отриманих за маловідхідною технологією при мінімальній витраті реагентів, показано, що залишковий вміст елементів у напівфабрикаті на всіх стадіях обробки є меншим порівняно зі зразками, отриманими за раніше існуючою технологією. Так на стадії знезолювання– м'якшення вміст хлору і кальцію зменшується відповідно у 3 і 1,8 рази.

Таблиця 1.5 – Залишковий вміст у напівфабрикаті елементів хімічних реагентів після технологічних обробок

Напівфабрикат після процесу	Вміст у дермі хімічних реагентів, %			
	хлор	кальцій	сірка	хром
Відмочування	0,85/1,00	—	0,10/—	—
Зоління	0,50/0,40	0,80/1,30	0,50/0,60	—
Знезолювання–м'якшення	0,10/0,30	0,25/0,40	0,90/1,20	—
Дублення	0,20/0,35	0,20/0,30	2,10/2,80	1,20/1,60

Примітка. Через похилу лінію подано значення елементів у напівфабрикаті, отриманому за раніше існуючою технологією

Отже, встановлено, що відмочувально-зольні процеси бажано проводити при температурі 28 °С зі зниженою втратами витратою карбонату натрію при відмочуванні, знижених концентраціях гідроксиду кальцію і сульфиду натрію при золінні відповідно з витратою 6-8 і 6-9 г/дм³ та зменшеному вмісті хімічних реагентів у напівфабрикаті порівняно з раніше існуючою технологією.

Під час проведення ВЗП при підвищеній температурі внаслідок інтенсифікації взаємодії лужних реагентів з дермою можлива часткова деструкція макромолекул колагену з втратою діамінокислот і гідроксипроліну та поява, як наслідок, дефектів шкіри. У зв'язку з цим досліджено залежність амінокислотного складу м'якшеної голини від параметрів ВЗП методом іонообмінної хроматографії.

Порівняльним дослідженням вмісту діамінокислот і гідроксипроліну в голині за новою технологією ОСЗ і раніше існуючою на підприємстві (ОСЗ-Р), проведеними відповідно при температурах 27-29 і 20-22 °С [40], показано, що у колагені дерми вміст амінокислот практично однаковий після знезолювання та м'якшення голини.

Таким чином, дослідження амінокислотного складу, як і характер кінетики відмочування свідчить про доцільність активації відмочувально-зольних процесів при підвищеній температурі, що дає можливість суттєво зменшити витрату хімічних матеріалів.

Оскільки одним з основних технологічних параметрів є РК, який може інтенсифікувати процес і змінювати ступінь бубняви голини завдяки підсиленню механічних впливів, активності лужних реагентів тощо, проведено дослідження залежності пружно-пластичних властивостей голини від РК технологічного розчину під час відмочування–зоління при температурі 27-29 °С. Вибір таких фізико-механічних показників зумовлено їх чутливістю до релаксаційних процесів у структурі колагену дерми і ступеня її обводнення. Під час обводнення відбувається перерозподіл міжмолекулярних взаємодій води з білком і реагентами, а також гідрофобних взаємодій у колагені.

Результати проведених досліджень свідчать про зростання ступеня бубняви голини [41] з підвищенням РК, однак у варіанті без відмочування сировини цей показник знижено на 5,5 % і голина за обводненістю перебуває на рівні зразка, отриманого при РК 0,5. Гідротермічна стійкість цих зразків має найменшу розбіжність: найвище значення до дублення (60 °С) і найнижче – після дублення (98 °С). При РК=1,0-1,5 гідротермічна стійкість досягає екстремального значення для голини (54 °С) і напівфабрикату (107-108 °С). При цьому спостерігається максимальна різниця між гідротермічною стійкістю відповідних зразків до і після дублення.

Ефекти, що спостерігаються, зумовлено, насамперед зміною складу робочого розчину внаслідок зростання РК і, відповідно, характером взаємодії зі структурними елементами сировини. При цьому важливу роль відіграє співвідношення між концентрацією хімічного реагента і білкового матеріалу. Відповідно до кластерної моделі водних розчинів електролітів з підвищенням концентрації іонів Ca^{2+} , OH^- , Na^+ збільшується ступінь структурованості робочих розчинів, особливо при низьких РК, і зменшується їх дифузійна здатність та вплив на колагенову структуру негативно зарядженої дерми. Підвищення температури і РК сприяє зменшенню розмірів іонізованих кластерів та їх дифузії у структуру дерми. Це підтверджується тим, що під час зоління сировини без відмочування при РК 1,5 в ній міститься велика кількість електроліту, і голина проявляє бубняву аналогічну відмоченому зразку, що золився при РК 0,5.

З підвищенням температури підсилюється рухливість молекул води, послаблюється міцність водневих зв'язків, у міжвиткових ділянках спіралізованих поліпептидних ланцюгів колагену. При цьому збільшується імовірність утворення нових зв'язків у разі меншої бубняви колагену дерми. Відповідно до цього гідротермічна стійкість, що визначається динамічною рівновагою сил, які утримують поліпептидну спіраль у напруженому стані за даного температурного впливу на неї, та

пружними силами спіралі, змінюється екстремально. Знижена гідротермічна стійкість голини, отриманої при РК 1,5 без відмочування сировини, може бути зумовлена нерівномірною її прозоленістю

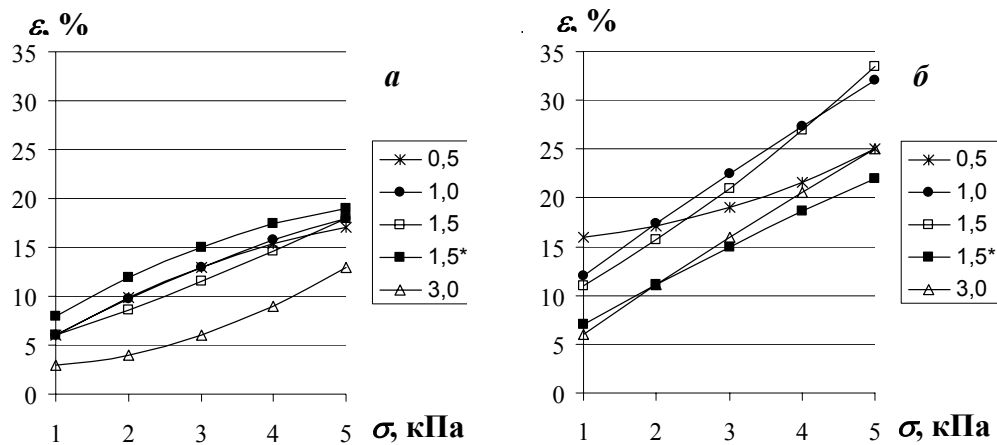


Рисунок 1.9 – Залежність деформації голини чепрака (а) і поли (б) від навантаження та РК: 0,5; 1,0; 1,5; 1,5* (без відмочування); 3,0

внаслідок поверхневої взаємодії іонізованих кластерів та недостатньою гідратацією, що безпосередньо пов'язано з «розкриттям» волокнистої структури колагену. Таким чином, при РК в межах 1,0-1,5 можна отримати голину з помірним ступенем бубняви, зі зниженою гідротермічною стійкістю, що вказує на задовільне розкриття структурних елементів колагену дерми. Це сприятиме дифузії хімічних реагентів на подальших стадіях обробки в міжмікрофібрилярні проміжки, утворені в процесі зоління під час формування структури голини.

Дослідження комплексу деформаційних властивостей голини (рис. 1.9) [42] показують, що збільшення напруженості супроводжується зростанням деформаційної здатності голини для всіх РК, особливо в пухких ділянках, якими є поли. Це підтверджується зростанням у 2-3 рази тангенса кута функціональної залежності деформації голини поли щодо чепрака від напруженості за винятком зразків, отриманих при РК 0,5, під час якого катіони кластерів відкладаються переважно на поверхні волокнистої структури колагену. Це можна пояснити недостатнім водопоглинанням щільнішої чепрачної ділянки, однак вона характеризується дещо більшою деформацією щодо

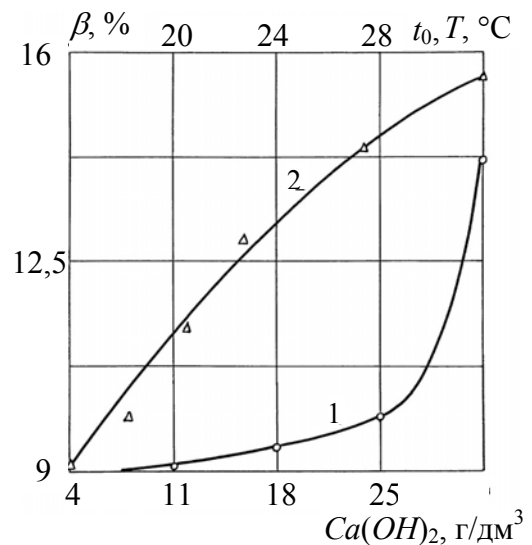


Рисунок 1.10 – Залежність виплавленої желатину β від температури зоління (1) і концентрації $Ca(OH)_2$ (2)

зразків, отриманих при вищих РК, що викликається, очевидно, меншим внутрішнім опором до деформування недостатньо обводненої структури дерми. При РК 3 зразки мають надмірну бубняву і внаслідок великих внутрішніх напружень проявляють найменшу деформаційну здатність.

Дослідження виплавлення желатину при вапняно-сульфідному золінні [43] залежно від температури і співвідношення води 0,8/1,0 показує (рис. 1.10), що при вищій температурі процесу ніж 28-29 °С й концентрації гідроксиду кальцію 25 г/л відбувається різке зростання виплавлення желатину, що свідчить про руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків макромолекул колагену. На це також вказує зростання вмісту білкових речовин у відпрацьованому зольному розчині. При нижчій температурі сповільнюється процес «розпушення» колагенової структури, у зв'язку з чим подовжується технологічний процес. Через 2 год лужної обробки для подальшого зоління співвідношення вода–сировина доводилось до 1,0/1,0, а сульфід натрію з гідроксидом кальцію – до 2,0 і 2,4 % маси сировини.

Таким чином, встановлено, що шляхом цілеспрямованої зміни концентрації лужних реагентів під час відмочування–зоління можна регулювати ступінь розкриття структури колагену дерми, її бубняву та гідротермічну стійкість голини, що сприятиме рівномірнішій стабілізації під час дублення. Показано, що при рідинних коефіцієнтах 1,0-1,5 формується голина з бубнявою 21,0-21,5 %, яка має сприятливі співвідношення пружних і пластичних показників.

Для визначення особливостей структурних перетворень після відмочування (В), зоління (З), знезолювання–м'якшення (ЗМ) проведено термогравіметричні дослідження дерми. При цьому визначали температуру початку, закінчення, максимальної швидкості ендоефекту відповідно T_n , T_k , $T_{ми}$; швидкість втрати маси $v_{\text{вм}}$ в інтервалі 50-150 °С; відносну втрату маси до 300 °С Δm_{300} ; температуру початку термодеструкції $T_{нд}$ [44].

Аналіз термограм досліджених зразків дерми показав, що втрата її маси починається при 56-60 °С (табл. 1.6). Цьому ефекту відповідає втрата вологи, яка, в основному, стосується гігроскопічної води. Більш розширений температурний інтервал втрати маси на цій стадії нагрівання може свідчити про вищий ступінь розпушеності внутрішньої структури колагену дерми, отриманої за новою технологією. Це зумовлено повнішим видаленням з дерми консервуючих матеріалів і глобулярних білків під час відмочування і мукополісахаридів при золінні разом з частковим руйнуванням ретикулінових і еластинових волокон та ліпідів.

Після значного сповільнення втрати маси зразків спостерігаються два менш виражені ендотермічні ефекти в інтервалі температур 196-245 і 230-255 °С, що можуть бути зумовлені руйнуванням міжфібрилярних та міжмолекулярних зв'язків. Перший з них, очевидно,

Таблиця 1.6 – Термічні показники зразків дерми на різних стадіях обробки

Технологія (стадія)	Температура ендоефекту, °С			$V_{\text{ем}}$, %/хв	$T_{\text{пнд}}$, °С	Δm_{300} , %
	T_n	T_k	$T_{\text{ми}}$			
ОСЗ (В)	56	125	90	1,9	259	30,0
ОСЗ-Р (В)	60	123	91	2,0	255	31,0
ОСЗ (З)	57	125	95	1,4	257	28,0
ОСЗ-Р (З)	61	123	103	1,8	255	27,0
ОСЗ (ЗМ)	60	130	100	2,1	259	40,0
ОСЗ-Р (ЗМ)	60	128	103	2,2	258	33,6

пов'язаний з втратою гідратаційної води при зварюванні колагену. Процес руйнування фізичних зв'язків гідрофобних ділянок колагену, водневих та іонних зв'язків полярних його ділянок у подальшому переходить у помітно виражену деструкцію колагену, зумовлену руйнуванням внутрішньомолекулярних ковалентних зв'язків. Це виражається сильним ендотермічним ефектом на кривих ДТА і відчутною втратою маси зразків, починаючи з температур 255-259 °С. Про вищу «розпушеність» структури колаген дерми після зневолошування–м'якшення напівфабрикату, отриманого за новою технологією, свідчить більша втрата їх маси до 300 °С на 6,4 %.

Отже, термогравіметричні дослідження дають можливість виявити особливості структури колагену дерми ВРХ на різних стадіях обробки залежно від режиму відмочувально-зольних процесів. Найбільший температурний інтервал втрати маси при першому ендотермічному ефекті й втрата маси до 300 °С після зневолошування–м'якшення зразків нової технології може свідчити про вищу пористість і доступність колагенової структури до дії реагентів.

Усі процеси технології ОСЗ проводились в підвісному барабані БГА при стабільній температурі 27-29 °С [45, 46-48], яка інтенсифікує процес. Консервована сировина після промивання при РК 1,2 протягом 30 хв з додаванням карбонату натрію в кількості 0,3 %¹ підлягає подвійному відмочуванню при РК 0,8. Відмочування 1 виконують з використанням неіоногенної ПАВ – 0,3 % за наявності карбонату натрію – 0,15 %

¹ В подальшому матеріали дозуються на технічний продукт від маси сировини.

протягом 1 год з подальшим зливанням відпрацьованого розчину. Відмочування 2 проводиться протягом 4-5 год з додаванням карбонату натрію – 0,5 % і неіоногенного ПАВ – 0,2 %.

Зоління шкур виконується з використанням робочого розчину після другого відмочування з додаванням, мас. %: води – 20, сульфід натрію – 2 та гідроксиду кальцію 2,4. Тривалість процесу становить 12 год при періодичному обертанні барабана зі швидкістю $3-4 \text{ хв}^{-1}$, протягом першої години – 30 хв, другої – 10 хв і в наступні 10 год – по 5 хв/год.

Після зоління напівфабрикат двічі по 15 хв промивають при постійному обертанні барабана із поступовим зниженням температури до 20-22 °С. Отриману голину контролюють на повноту зневолошування, ступінь бубняви, чистоту лицьової поверхні, однорідність і напівпрозорість поперечного зрізу, зробленого впродовж хребтової лінії біля огузка.

Таким чином, розроблена технологія одностадійного зоління сировини великої рогатої худоби з попереднім промиванням і двостадійним відмочуванням дає можливість одержувати голину помірної бубняви з достатньою «розпушеністю» структури дерми та її доступністю для хімічних реагентів на наступних стадіях технологічних обробок.

1.3.2 Двостадійне зневолошування–зоління з утилізацією волосу

Незважаючи на значне поширення сульфідно-вапняних технологій зоління шкур з руйнуванням волосу для виробництва шкір різного призначення, останнім часом тривають розробки екологічно орієнтованих технологій виробництва шкіри, що передбачають збереження та утилізацію волосу з мінімальним використанням шкідливих хімічних матеріалів. У цьому разі можливе використання широкого асортименту менш токсичних хімічних реагентів, відповідно, з меншим негативним впливом на структуру і властивості волосу. Особливістю таких технологій є забезпечення дифузії робочих розчинів через епідерміс до базальної мембрани і луковиць волосу (рис. 1.1), їх ефективної взаємодії з клітинами базального шару і мукополісахаридами волосяних сумок, ослаблення зв'язків волосу і епідермісу з дермою та подальшого його видалення.

Для реалізації технології зневолошування з утилізацією волосу необхідна розробка нових складів хімічних матеріалів, визначення їх ефективних концентрацій у робочих розчинах, режимів обробки та наявність автоматизованого технологічного обладнання [1, 49]. При

зменшеній концентрації хімічних реагентів у ВЗП для формування оптимально «розпушеної» структури голини збільшується роль фізико-механічних впливів у рухомій апаратурі, коли сировина піддається комбінованій дії розтягування, стискання та дряпання епідермісу, що супроводжується механо-хімічною його активацією. Проте тривалий механо-хімічний вплив на шкіри може призвести до відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого, що викликає пухлинуватість з можливою появою пухкості. За наведеною схемою зневолошування–зоління [13] спочатку потрібно забезпечити руйнування ліпідної матриці рогового шару епідермісу і розкриття мікрошляхів дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани дерми. Це прискорюється дією механічного фактора під час обробки шкур у рухомому апараті. При цьому лужне середовище обмежує кератоліз, створюються умови для запобігання імунізації волосу у волосяних сумках. Важлива роль належить ферментному препарату, який сприяє відокремленню епідермісу від дерми, доступу реагентів до неї за незначної активності ферменту щодо колагену і ліотропної дії на нього іонів кальцію.

Отже, найповільнішою стадією зневолошування з утилізацією волосу є руйнування міжклітинних ліпідних утворень рогового шару епідермісу.

Під час розробки нових технологій зневолошування–зоління, які дають можливість різко скоротити потрапляння продуктів руйнування волосяного покриву шкур у промислові стоки, передбачалося, що розроблювані технології мають відповідати таким вимогам:

- забезпечувати отримання чистої без підсиду і зольної стяжки голини з помірною бубнявою, при цьому параметри процесу мають бути такими, щоб сприяти максимальному ослабленню зв'язку волосу з дермою;
- тривалість виробничого циклу не повинна суттєво зростати порівняно з технологією, яка передбачає руйнування волосу;
- не бути надмірно матеріалоємною і передбачати мінімальне використання дефіцитних хімічних матеріалів;
- забезпечувати ефективне використання сировини і високу якість шкіряного матеріалу.

1.3.2.1 Зневолошування–зоління з імунізацією стержня волосу

Для захисту волосу від деструктивної дії лужних матеріалів можна використовувати попередню обробку реагентами, які сприятимуть

утворенню в його структурі стійких до дії лугу зв'язків внаслідок зміни міжфібрилярних первинних, гідроліз яких лежить в основі розчинення волосу. До речовин, які можуть сприяти утворенню в кератині волосу стійких до дії лугу зв'язків, тобто імунізувати стержні волосу, належать такі структурні агенти як $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і альдегіди [50]. Зокрема, заміну зв'язків $-\text{S}-\text{S}-$ у кератині, гідроліз яких лежить в основі процесу зневолошування, на $-\text{S}-$ можна провести за допомогою $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Утворені під впливом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сполуки мають високу реакційну здатність і можуть утворювати хімічні зв'язки за участю кальцію $-\text{S}-\text{O}-\text{Ca}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-$, стійкі до дії лужних реагентів і сірчистих сполук.

Разом з тим для проведення ефективного і швидкого зневолошування, що вимагає використання високих концентрацій Na_2S , необхідний додатковий імунізаційний захист стержня волосу від його деструкції. Для підсилення імунізації стержня волосу в зневолошувальному розчині розробленої технології було використано формальдегід [16, 51].

Дослідженням дифузії гідроксиду кальцію в структуру сітчастого шару за різних його витрат і температурних режимів показали найвищу швидкість процесу протягом перших 10-15 хв. Встановлено, що час досягнення робочим розчином гідроксиду кальцію коренів волосу становить 50-55 хв. при максимальній його концентрації й температурі 28-30 °C. З урахуванням особливостей вищенаведеної взаємодії з додатковим використанням формальдегіду для імунізації стержня волосу його необхідно дозувати у вапняний розчин до 50 хв від початку зневолошування.

Для встановлення впливу формальдегіду на зневолошування шкіряної сировини проведені дослідження властивостей волосу після використання вапняно-сульфідного розчину [52, 53]. Для попередження негативного впливу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду на імунізацію волосу необхідно забезпечити відповідний ступінь їх взаємодії, особливо формальдегіду, з поверхневими шарами структури кератину волосяного покриву. Оскільки формальдегід викликає структурування колагену, що проявляється в підвищенні його температури зварювання з 73 до 89 °C при концентрації 0,05 % і відповідно рН 7,0 та 10,0, то необхідно визначити раціональні витрати формаліну в технологічному розчині. На основі апріорної інформації вибрані склади технологічних розчинів, у яких, крім $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду для імунізації стержня волосу, з метою прискорення послаблення зв'язку імунізованого стержня волосу і епідермісу з дермою використано Na_2S . При цьому витрати застосованих хімічних матеріалів становить, % маси сировини: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 60 % – 0,5-3,5, формалін 40 % – 0,032-0,08, Na_2S 65 % – 1,2-1,8. У зв'язку з тим, що послаблення зв'язків волосу з дермою проводиться з

використанням розчину при рН 11,3-11,7 внаслідок проведених досліджень вибрано інтервал невисоких концентрацій Na_2S , які не призводили б до значної деструкції стержнів волосу і, водночас, забезпечували б активну дію на його корені.

Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про те, що збільшення концентрації формальдегіду супроводжується підвищенням міцності волосу і його стійкості до дії лугу. Однак, період послаблення зв'язку волосу з дермою незначно зростає. При цьому збільшення витрат Na_2S суттєво скорочує цей період, але міцність волосу знижується. Повне послаблення зв'язку волосу з дермою відбувається через 50-85 хв і волоссяний покрив легко відокремлюється від дерми у зневолошувальному розчині. Міцність отриманого волосу становить 35 і 45 % міцності, відповідно, вихідного необробленого і отриманого після зоління по технології ВЗП у виробництві юхтових шкір з періодом повного послаблення 36 год.

Таким чином, дослідженням властивостей волосу, отриманого після обробки лужними розчинами з участю формальдегіду показана ефективність спільного його використання під час вапняно-сульфідного зневолошування шкіряної сировини з утилізацією волосу. Встановлена максимальна міцність волосу при витраті формальдегіду 0,064 %.

Як свідчать отримані дані, властивості голини, на відміну від показників волосу, мало змінюються в досліджених межах. Однак, спостерігається тенденція до підвищення температури зварювання голини на 4 °С за максимального використання формальдегіду – 0,08 %. Одночасно підвищується ФТС колагену і концентрація білкових речовин у відпрацьованому розчині. Цей ефект зумовлений, очевидно, структуруючою дією альдегіду, який завдяки підвищеній реакційній здатності в лужному середовищі локалізується у зовнішньому шарі на підшкірній клітковині. Внаслідок консолідації структурних елементів дерми і збільшення стійкості колагену до дії ферментів незначно зменшується кількість виплавленого желатину. З підвищенням витрат формальдегіду зменшується також вміст білкових речовин у відпрацьованому зольному розчині в 1,8 рази щодо типової технології.

Дослідження пружно-пластичних властивостей голини також показало незначну зміну її складу і структури під впливом формальдегіду в кількості до 0,064 % при його використанні під час зневолошування. Так, умовно-пружна і умовно-пластична складові деформації перебувають відповідно, в межах 53,8-58,3 і 17,2-18,1 %. Ці значення відповідають аналогічним показникам голини, що отримана за методикою АТ «Чинбар». Усі зразки сформованої голини під час зоління мають рівномірний ступінь прозоленості дерми.

Отже, використання 0,064 % формальдегіду у зневолошувально-зольних розчинах показало його переважний вплив на властивості волосу і відсутність структуруючого ефекту на колаген дерми під час зоління.

Для визначення специфіки впливу формальдегіду на волос проведено дослідження як його амінокислотного складу, так і особливостей взаємодії формальдегіду з кератином методом ІЧ-спектроскопії й світової мікроскопії [54-56]. Характер залежності досліджених властивостей волосу, що наведено вище, від концентрації зневолошувального розчину може бути зумовлений зміною амінокислотного складу волосу і його структури.

Амінокислотний склад кератину визначали для зразків волосу попередньо імунізованих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (варіант 1), в наявності формаліну з витратою 0,064 % (варіант 2), обробленого за технологією зоління з утилізацією волосу за концентрації Na_2S 0,7-0,8 г/дм³ (варіант 3), без обробки (варіант 4). Результати хроматографічних досліджень волосу подані в табл. 1.7 вказують на характерну наявність сірковмісних амінокислот. Найвищий вміст цих амінокислот спостерігається у волосі необробленому, а найнижчий – у волосі обробленому за методикою тривалого зоління зі збереженням волосу.

Таблиця 1.7 – **Вміст найважливіших груп амінокислот у волосі**

Група амінокислот	Кількість, моль %, за варіантом			
	1	2	3	4
Діамінокарбонові	9,9	10,8	10,9	7,9
Амінодікарбонові	16,8	14,4	15,9	17,7
Сірковмісні	19,3	20,2	12,0	22,8
З неполярним бічним радикалом	18,9	19,0	21,8	18,5
Гідроксикислоти	16,4	14,8	17,4	14,7
У тому числі: аланін	4,9	4,3	5,5	3,7
серин	9,7	8,4	9,8	9,4

Обробка волосу формальдегідом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищує вміст сірковмісних амінокислот на 67,6 % порівняно з тривалою обробкою протягом 36 год (варіант 3). Оброблений волос цього варіанта за кількістю сірковмісних амінокислот на 11,5 % поступається нативному волосу. Це, очевидно, можна пояснити тим, що в процесі тривалого розщеплення дисульфідних зв'язків кератину гідроксидом кальцію за відсутності формальдегіду утворені реакційноздатні продукти гідролізу – залишки цистеїну і сульфенової кислоти – можуть перетворюватися в лужному середовищі на похідні серину та аланіну, утворення яких супроводжується виділенням сірки. Звідси випливає, що не всі залишки

цистеїну та сульфенової кислоти, утворені внаслідок реакції гідролізу дисульфідних зв'язків, приймають участь в імунізації стержня волосу. При цьому відбувається заміна дисульфідних зв'язків на стійкі до дії лужних реагентів лантіонінові зв'язки.

У відсутності в системі структуруючих реагентів, що можуть взаємодіяти з активними групами бічних ланцюгів кератину і продуктами розщеплення дисульфідних місточків після інтенсивного руйнування дисульфідних зв'язків у кератині відбувається тільки їх внутрішній міжмолекулярний перерозподіл. Однак, такий перерозподіл не відбувається, якщо нові зв'язки утворюються одночасно з руйнуванням нативних. Наявність у кератин-гідроксидному розчині кальцію і формальдегіду, здатного поліфункціонально реагувати як з активними групами бічних ланцюгів, так і з продуктами гідролізу дисульфідних зв'язків кератину, перешкоджає внутрішньому молекулярному перерозподілу в структурі кератину після інтенсивного руйнування його дисульфідних та інших між- та внутрішньомолекулярних зв'язків.

Введення формаліну в імунізаційний розчин попереджає перетворення реакційноздатних залишків цистеїну та сульфенової кислоти в похідні серину та аланіну. Ймовірно, це відбувається внаслідок взаємодії формальдегіду з активними групами цих новоутворених продуктів гідролізу дисульфідних зв'язків і активних груп молекулярних ланцюгів кератину, в першу чергу азотовмісних.

Вищенаведене підтверджується більшим вмістом амінокислот, до складу молекул яких входить сірка, і меншим вмістом серину і аланіну в зразках волосу, оброблених розчином з участю формальдегіду порівняно з варіантами 1 і 3.

Можливе утворення нових додаткових зв'язків у структурі волосу підтверджується також більшим вмістом діамінокарбонових кислот лізину та аргініну в гідролізатах волосу, обробленого з використанням формальдегіду.

При одночасному використанні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду можуть утворюватися поперечні зв'язки за їх участю. При цьому можливе утворення лантіонінових зв'язків $=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{}$, зв'язків типу $-\text{S}-\text{O}-\text{Ca}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-$, а за участю формальдегіду – зв'язків типу $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ за участю груп $-\text{SH}$ нативного кератину, типу $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ та $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ за участю груп $-\text{SH}$, які утворюються при гідролізі дисульфідних зв'язків та $-\text{NH}_2-$ і $=\text{NH}-$ груп структури кератину типу $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ за участю $-\text{NH}_2$ -груп та інших типів.

Результати дослідження амінокислотного складу [57, 58] відпрацьованих зольних розчинів з використанням формальдегіду після імунізації стержня волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та подальшим сульфідно-вапняним

золінням при РК 1,5 показують, що вміст амінокислот різко зменшується порівняно з технологією ОСЗ, яка передбачає руйнування волосу. При цьому кератини волосу становлять 6 % маси сировини, які потрапляють у промислові стоки. Причому імунізація стержня волосу з додаванням формальдегіду зменшує концентрацію амінокислот у відпрацьованому розчині на 12,0 % порівняно з варіантом вапняної імунізації.

Аналіз отриманих результатів за групами амінокислот вказує на глибокі хімічні зміни в структурі волосу під час лужної обробки, причому імунізація стержня волосу за 2 варіантом обробки супроводжується зменшенням вмісту діамінокарбонових кислот в 1,8 рази і амінодікарбонових кислот на 10,5 %. Цей ефект, зумовлений взаємодією формальдегіду з діамінокарбоновими кислотами сприяє, стабілізації властивостей волосу.

Таким чином, аналіз амінокислотного складу волосу після обробки шкіряної сировини за технологіями зі збереженням волосу, стержні якого імунізовані гідроксидом кальцію, вказує на його суттєву залежність від виду лужної обробки, особливо це стосується технології з відносно низькою концентрацією сульфідну натрію у робочому розчині й тривалим золінням. Спільна вапняно-сульфідна обробка волосяного покриву приводить до зростання вмісту сірковмісних амінокислот у гідролізаті кератину на 60 % і зменшення аланіну і серину відповідно на 23 і 15 %. Разом з тим варіант імунізації стержня волосу тільки гідроксидом кальцію характеризується більшим на 16 % вмістом амінодікарбонових кислот у волоссі й меншим на 9 % – амінодікарбонових кислот.

Встановлений характер змін амінокислотного складу волосу і відпрацьованих зольних розчинів за використання структуруючих агентів вказує на утворення в його структурі нових міжмолекулярних зв'язків, стійких до дії лужних реагентів, що свідчить про перспективність їх використання в технологіях зі збереженням волосу. Зменшення вмісту продуктів деструкції кератину в 15,8-18,9 разів порівняно з технологією повного руйнування волосу свідчить про високу екологічну ефективність розробленої технології зневолошування–зоління.

З метою встановлення хімічних змін у структурі кератину досліджено зразки волосу після лужних обробок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і Na_2S з додаванням формальдегіду за відповідними технологіями [55] ІЧ-спектроскопічним методом. Результати досліджень свідчать про те, що взаємодія $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з кератином приводить до дезамідізації карбоксильних груп залишків моноамінодікарбонових кислот, а також спричиняє послаблення і розривання між- і внутрішньомолекулярних зв'язків нативного кератину. Під впливом лужних реагентів внаслідок значного руйнування дисульфідних та інших зв'язків у кератині

відбувається внутрішній міжмолекулярний перерозподіл, який перешкоджає утворенню достатньої кількості нових поперечних зв'язків.

Використання сполук, що поліфункціонально взаємодіють з активними групами бічних радикалів кератину (аміно-, карбоксильними, імідними, фенольними, сульфгідрильними групами) і утворюють хімічні міжмолекулярні зв'язки, може підсилювати стійкість волосу, особливо його лусковидного шару, до дії сильних лужних реагентів. Як показують мікроскопічні дослідження, нативний знежирений неіоногенним ПАР волос перед лужною обробкою характеризується відсутністю пошкодження поверхневого шару (рис. 1.11). Лусочки кутикули щільно прилягають до стержня волосу

без відшарування кутикули від коркового шару [7, 56]. Обробка волосу Na_2S після імунізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ стержня призводить до відшарування кутикули від коркового шару, а на окремих ділянках вона значно пошкоджена чи повністю відсутня. Оскільки кутикула і особливо її поверхневий шар – епікутикула має підвищену хімічну стійкість і захищає внутрішню частину волосу від фізико-хімічних впливів, то значне пошкодження цього шару є визначальним для збереженості стержня волосу, його цілісності й міцності.



Рисунок 1.11 – Знежирений волос (1), оброблений сульфідом натрію з попередньою імунізацією його стержня гідроксидом кальцію (2) і те саме за наявності формальдегіду (3)

Імунізація стержня волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегідом дає можливість суттєво підвищити його захист від негативної дії зневолошувального реагента. Це підтверджується зображенням на мікрофотографії стержня волосу після указаної обробки, де спостерігається незначне відшарування лусочок кутикулярного шару від стержня волосу. Очевидно, цього разу корковий шар зазнає набагато меншого деструктивного впливу розчину Na_2S .

Таким чином, проведення імунізації стержня волосу гідроксидом кальцію і формальдегідом сприяє ефективнішому захисту волосу від дії зневолошувального розчину сульфиду натрію, збереженню його структури та цілісності стержня. Аналіз результатів структурних досліджень взаємодії кератину волосу з компонентами імунізаційного та зневолошувального розчинів дає можливість, в основному, виключити

внутрішній міжмолекулярний перерозподіл у структурі кератину і сприяє утворенню нових додаткових стійких до дії лужних реагентів зв'язків у його структурі. При цьому утворюються нові зв'язки за участю груп різної природи, характерних для нативного кератину, а також активних груп, які утворюються внаслідок гідролізу дисульфідних зв'язків.

Результати досліджень амінокислотного складу волосу свідчать про вищу стійкість волосу, імунізованого гідроксидом кальцію і формальдегідом до дії розчину сульфід натрію порівняно з волосом, імунізованим з використанням тільки гідроксиду кальцію. Це підтверджується більшим вмістом сірковмісних, діамінокарбонових кислот, а також деяким зменшенням вмісту аланіну і серину в зразках волосу, імунізованого з додаванням формальдегіду. Спектроскопічними дослідженнями показано руйнування нативних дисульфідних зв'язків у структурі кератину волосу і утворення метиленових внутрішньомолекулярних місточків за участю новоутворених сульфідних груп, аміно- та іміногруп кератину.

Дослідженнями амінокислотного складу відпрацьованих розчинів встановлено, що використання формальдегіду на стадії імунізації стержня волосу сприяє зменшенню у відпрацьованому розчині загального вмісту амінокислот у 19,0 разів порівняно з раніше існуючою технологією відмочувально-зольних процесів, а також на 30 % амінокислот, які містять сірку порівняно з імунізацією стержня волосу тільки гідроксидом кальцію. Це свідчить про утворення у структурі волосу додаткових стійких до дії сульфід натрію зв'язків за участю активних груп амінокислот кератину волосу і формальдегіду.

Результати мікроскопічних досліджень стану волосу після ефективнішого захисту його структури від гідролізуючої дії сульфід натрію при використанні на стадії імунізації формальдегіду що підтверджується тільки незначними деструктивними змінами його поверхневого шару – кутикули.

Технологія двостадійного зоління з імунізацією волосу передбачає використання підвісного барабана фірми «Olcina» (Іспанія) об'ємом 21 м³ з пристроєм для утилізації волосу. Процеси проводяться при стабільній температурі 26-28 °С і швидкості обертання барабана 2,0-2,5 хв⁻¹. Обертання барабана постійне під час промивання, відмочування, імунізації та утилізації волосу.

Технологія передбачає [59, 60] попереднє промивання сировини з використанням 0,3 % карбонату натрію при витраті води 120 % і подальшим зливанням. Одностадійне відмочування виконують при витраті матеріалів, мас. %: вода – 80, неіоногенний ПАВ – 0,2; карбонат

натрію – 0,4; через 1 год додають ферментний препарат – 0,3 і обробку продовжують 3 год.

Імунізація стержня волосу і зневолошування: у відмочувальний розчин додають, мас. %: гідроксид кальцію – 1,0 і формалін 40 % – 0,05 з інтервалом 15 хв; через 45 хв обробки в барабан засипають сульфід натрію – 1,0 і через 1,5 год утилізують волос.

Зоління голини, мас. %: вода – 20, гідроксид кальцію – 2, сульфід натрію – 1,0. Процес триває ще 10 год при періодичному обертанні барабана, хв.: протягом першої години – 30, другої – 10, далі по 5 хв кожної години і перед завершенням процесу – 30. Завершується технологія подвійним промиванням по 15 хв із загальною витратою води 200 % і поступовим зниженням її температури до 20-22 °С.

Таким чином, розроблено технологію двостадійного зоління з утилізацією волосу, що передбачає суміщення процесів відмочування і зоління та використання як стабілізатора волосу вапняно-формальдегідної обробки. Нова технологія уможлиблює скорочення тривалості обробки сировини в 2,2 рази порівняно з ранішкє існуючою технологією.

1.3.2.2 Безвапняне зневолошування–зоління

Одним з ефективних шляхів розробки новітніх технологій є використання природних екологічно безпечних хімічних матеріалів [61-66]. Зокрема, це може стосуватись гідрофільних алюмосилікатів. Враховуючи високу адсорбційну ємність зольного розчину, було використано високодисперсний мінерал – природний каолін. Досліджений сорбент отримується шляхом збагачення каолініту Глухівського родовища внаслідок звільнення від мінеральних домішок – кварцу, слюди, граніту, сірки тощо. Порівняно з глухівецьким каолінітом використаний алюмосилікат має суттєво вищі гідрофільні та сорбційні властивості. Так, при рН середовища 7,0 теплота змочування водою і ємність катіонного обміну дегідратованих зразків для глухівського каолініту порівняно з глухівецьким є більшою в 25 і 7 разів відповідно і становить 37,5 Дж/г та 0,24 мг-екв/г. Частинки глухівського каолініту мають пластинчасту форму з розміром 0,02-0,5 мкм, які складаються з 3-5 паралельних лусочок.

Під час розробки нової технології безвапняного зневолошування–зоління з використанням гідроксиду натрію для отримання рівномірно прозеленої голини з добре «розпушеною» структурою без стяжки її лицьового шару і, відповідно, без пухкості й пухлинуватості шкіри, важливим є таке проведення процесу, при реалізації якого має

відбуватись рівномірна і достатня дифузія лужних реагентів у структуру дерми по всій товщині й площі. Це усуває надмірну бубняву зовнішніх шарів голини і тим самим полегшує перехід із дерми продуктів деструкції м'яких кератинів та інших неколагенових утворень у робочий розчин.

Для визначення можливості використання каоліну як сорбенту NaOH проведені дослідження сорбції–десорції лужного розчину високодисперсним алюмосилікатом. Отримані результати проведених експериментів наведено на рис. 1.12. Як свідчать отримані дані, концентрація NaOH у розчині внаслідок його сорбції на поверхні й міжшарових проміжках незначно зменшується за 10 год з наступним

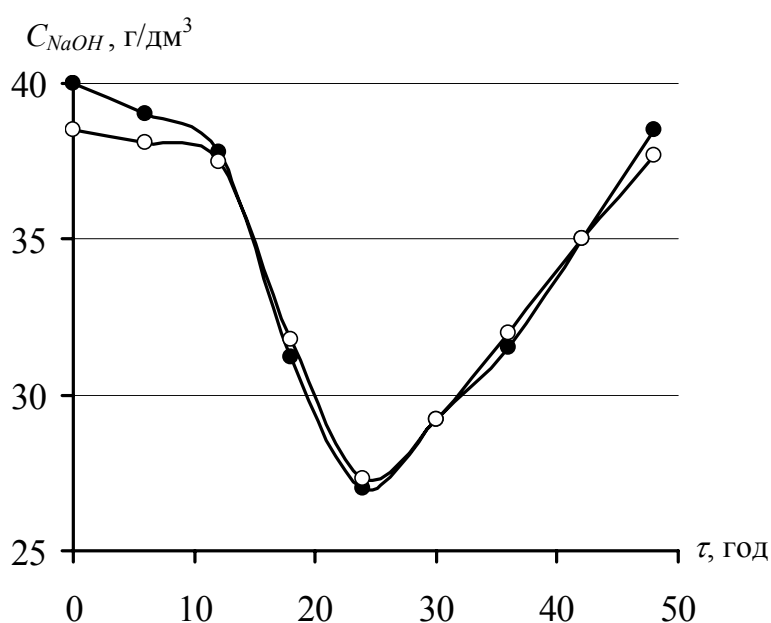


Рисунок 1.12 – Кінетика сорбції і десорбції NaOH вихідним (о) і регенованим каоліном (•)

прискоренням. Максимальне поглинання спостерігається через 24 год. Десорбція NaOH у воду при рН 7,0 відбувається зі зменшеною швидкістю майже в 2 рази і досягає 89 % відносно сорбованої кількості. Регенований зразок каоліну після промивання водою і висушування має практично такі ж сорбційно-десорбційні характеристики. Значна величина адсорбції зумовлена мозаїчною поверхнею частинок каолініту, в основному

наявністю кислих груп $\equiv\text{SiO}^- \text{H}^+$ як іонною ємністю на базальних поверхнях, так і на бокових гранях та ребрах кристалів алюмосилікату. Відомо, що глухівський каолініт відзначається вищим ступенем недосконалості кристалічної структури і використовується як сорбент і каталізатор.

У зв'язку з високою хімічною активністю лужних розчинів під час зоління для регулювання їх рівномірної дифузії і запобігання небажаних деструктивних процесів у колагені дерми проведено дослідження впливу зоління з використанням NaOH на амінокислотний склад голини після зоління [29]. Дослідженню підлягали зразки сировини зневолошеної після відмочування за розробленою технологією ОСЗ.

За першим варіантом нової технології обробку голини проводили розчином NaOH концентрацією 30 г/дм^3 при температурі $19-21^\circ\text{C}$ протягом 20 год.

Оскільки при концентрації 24 г/дм^3 уже спостерігається пошкодження волосу, то вплив алюмосилікатного сорбента на амінокислотний склад колагену і відпрацьованого розчину після завершення зоління визначався при концентрації NaOH 20 г/дм^3 з використанням каоліну в кількості 10 г/дм^3 (варіант 2). Існуюча раніше технологія вапняно-сульфідного зоління слугувала контрольним варіантом (№ 3).

Як свідчать отримані дані, вміст амінокислот у золеному зразку з використанням каоліну і зменшеної кількості лугу близький до варіантів з більшою витратою лугу і раніше існуючої технології. Зменшення залишків тирозину у варіантах 2 і 3 порівняно з нативним колагеном і варіантом 1 майже вдвічі свідчить про зниження ступеня гідролізу тілопептидних закінчень макромолекул при використанні каоліну. Характерне підвищення вмісту дікарбонових амінокислот у всіх варіантах обробки порівняно з нативним колагеном можна пояснити перетворенням глутаміну і аспарагіну під дією лугу у відповідні кислоти внаслідок руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків. Сумарний вміст діамінокислот, від яких залежить міцність скріплення сосочкового і сітчастого шарів, є дещо нижчим порівняно з варіантом раніше існуючої технології. У дослідному варіанті 2 практично не спостерігається значного зниження вмісту діамінокислот. Разом з тим порівняно з нативним колагеном має місце деяке зниження вмісту сірковмісних (метионін) та карбоциклічних (фенілаланін, тирозин) амінокислот в 1,7 рази і збільшення кількості амінокислот з неполярним бічним радикалом, що вказує на достатнє «розпушення» структури дерми.

Таким чином, завдяки використанню каоліну можна зменшити витрату лугу для зоління сировини при незначній зміні амінокислотного складу колагену дерми порівняно з раніше існуючою технологією. Про це свідчить також зменшений вміст гідроксипроліну в дермі на 2,8 %.

Дослідженням амінокислотного складу відпрацьованих зольних розчинів встановлено його кореляцію з амінокислотним складом дерми різних варіантів обробки. Відпрацьований зольний розчин дослідного варіанта 1 містить імінокислот на 7,3 % більше порівняно з раніше існуючою технологією, що може свідчити про інтенсивний вплив лугу на структуру дерми і супроводжуватись деструкцією макромолекул колагену з виділенням міжволоконних білків. Близькість вмісту цих амінокислот у відпрацьованих розчинах варіантів 1 і 3 й суттєво менший їх вміст у

варіанті 2 (5,9 мг/100 см³) свідчить про м'який вплив лугу за наявності каоліну на деструктивні процеси при золінні.

Відсутність суттєвих деструктивних змін у колагені дерми після зоління також підтверджується результатами дослідження зміни кислотної й лужної ємності знезоленої голини (табл. 1.8). Експериментальні дані свідчать про високу кислотну ємність зразка 1 варіанта обробки порівняно з іншими зразками, що вказує на більше розщеплення кінцевих груп колагену. Електрохімічний еквівалент колагену при цьому набуває мінімального значення. За співвідношенням лужної й кислотної ємностей зразки 2 і 3 варіантів обробки наближаються до нативного колагену.

Таблиця 1.8 – Результати визначення кислотно-лужної ємності голини

Варіант обробки	Ємність, мекв/г		Електрохімічний еквівалент, мекв		Співвідношення лужної і кислотної ємності
	кислотна	лужна	кислотний	лужний	
1	2,49	1,13	402,0	885,0	0,45
2	1,95	0,78	513,0	1282,0	0,40
3	2,09	0,72	478,0	1389,0	0,34
Нативний колаген	0,82-0,92	0,25-0,34	1225-1090	4000-2967	0,30-0,37

Отже, дослідження амінокислотного складу голини і відпрацьованих зольних розчинів, а також кислотно-лужної ємності золеної голини свідчать, що зоління лужним розчином з підвищеною концентрацією гідроксиду натрію призводить до значних змін структури колагену дерми й надмірного видалення амінокислот у відпрацьований зольний розчин, що може супроводжуватись погіршенням якості голини. Комплексне використання алюмосилікатного сорбенту і гідроксиду натрію дає можливість рівномірніше «розпушувати» структуру для ефективного проведення подальших технологічних процесів.

Для визначення мінімальної витрати хімічних реагентів при золінні шкіряної сировини досліджено властивості відпрацьованих розчинів. Як свідчать експериментальні дані, концентрація лугу при досліджених співвідношеннях луг/каолін у відпрацьованому розчині залежить від початкової концентрації лугу, при цьому підвищення концентрації NaOH на 4 г/дм³ супроводжується його зростанням на 1,2 г/дм³ у відпрацьованих розчинах. Разом з тим рН відпрацьованого розчину за наявності каоліну практично залишається рівним значенню рН (13,0-13,2) при використанні раніше існуючої технології. Необхідно відзначити

зменшення вмісту білків у відпрацьованих розчинах при використанні лужно-каолінової обробки сировини ВРХ.

Дифузія зневолошувальних реагентів відбувається в основному через товстий шар дерми, що суттєво подовжує тривалість зневолошування. Для прискорення цього процесу можна використовувати суміш лужних реагентів, серед яких ефективними є NaOH і Na_2SO_3 . При цьому в першу чергу деструкції піддаються ліпіди лускового шару епідермісу. Тривалість цього процесу визначається хімічною активністю і концентрацією лужних реагентів.

Для визначення ефективності процесу зоління з використанням алюмосилікатного сорбенту проведено порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей голини і напівфабрикату хромового методу дублення для верху взуття. Концентрація NaOH при золінні зі збереженням волосу $16\text{--}20 \text{ г/дм}^3$ забезпечує достатню прозоленість дерми. При цьому концентрація каоліну у розчині, що забезпечує рівномірний перебіг процесу, становить не менше 5 г/дм^3 . При зазначених параметрах обробки отримується голина без видимих дефектів, достатньої прозоленості та бубняви. Гідротермічна стійкість голини помітно знижується щодо сировини, температура зварювання ($T_{зв}$) якої дорівнює 64°C , причому цей ефект має тенденцію до зниження за наявності каоліну. Менше зниження температури зварювання при золінні тільки лугом вказує на нерівномірний перебіг процесу, оскільки NaOH при вищій його концентрації надмірно поглинається поверхневим шаром, що ускладнює подальшу дифузію зольного розчину в товщу дерми. Потрібно зауважити, що голина безвапняного зоління виплавлення желатину має нижче на $2,3\%$ і близькі значення ФТС до значень зразків раніше існуючої технології.

Хромований напівфабрикат має $T_{зв}$ понад 100°C , що відповідає вимогам стандарту. За фізико-механічними показниками отриманий напівфабрикат за комплексною технологією використання каоліну не поступається напівфабрикату, виробленому за раніше існуючою технологією. Дещо вищі значення відносного видовження при розриві та напруженні $9,8 \text{ МПа}$ зумовлені відсутністю в лабораторних умовах орієнтації структури при розведенні напівфабрикату. На рівномірне проходження процесу зоління сировини у варіантах з каоліном вказує підвищення пористості відповідних зразків. Взагалі, менші абсолютні значення пористості отриманої голини на 4% і виплавлення желатину, порівняно з контрольним варіантом, обумовлені м'якшою дією лужних реагентів і, відповідно, дещо меншим «розпушенням» волокнистої структури порівняно з дією сульфідно-вапняного розчину.

Зміни структури колагену, що супроводжуються під час зоління NaOH , корелюють з виходом напівфабрикату після дублення за площею. Незважаючи на те, що використання каоліну для зневолошування–зоління сприяє певному зростанню площі напівфабрикату, але за абсолютною величиною цей показник для експериментальних зразків є меншим порівняно з контрольним варіантом.

Використання деяких солей у відмочувально-зольних процесах дає можливість ефективніше реалізувати волокнисту спіралеподібну структуру колагену дерми внаслідок ослаблення міжмолекулярних взаємодій функціональних груп з подальшим розкриттям її структури. Зокрема, використання під час відмочування шкур карбонату натрію [27] вказує на швидше відновлення їх водного балансу. З метою підвищення ефективності використання сировини, підсилення зневолошувального ефекту і зниження концентрації лугу під час зоління досліджено вплив солей натрію на процес відмочування.

Отримані дані свідчать про найінтенсивніше обводнюється сировина за наявності Na_2SO_3 в перші 2 год. з наступним сповільненням процесу і практично завершується через 6 год. У разі інших солей процес обводнення зразків сповільнюється тільки через 4 год і закінчується через 8-10 год. Ефективним впливом цих солей на властивості голини є їх використання при відмочуванні з концентрацією NaOH 16 г/дм³.

Аналіз отриманих даних показує, що за наявності лугу з каоліном і солі Na_2SO_3 знижується температура гідротермічної стійкості голини на 3-4 °С, а для інших солей цей ефект виражений слабше. Спостерігається підвищення на 2,8-4,0 % виплавлення желатину при використанні кожної з досліджених солей, причому ці значення розміщуються на рівні варіанта раніше існуючої технології і є дещо нижчими порівняно з варіантом, що передбачає використання лугу і каоліну відповідно концентрацією 20 і 10 г/дм³.

Найчутливішим показником голини до дії хімічних інгредієнтів робочого розчину виявився ступінь її бубняви, який досягає максимального і мінімального значень відповідно для солей Na_2SO_3 і Na_2SO_4 . Такий характер залежності цих даних від складу робочого розчину свідчить про глибше розкриття структури колагену у разі використання досліджуваних солей і, особливо, солі Na_2SO_3 . Ці дані підтверджуються результатами визначення пористості голини після знезольовання і м'якшення, показники якого містяться на рівні контрольного варіанта і, відповідно, – виходом напівфабрикату за

площею після дублення. При цьому потрібно зауважити незначну залежність інших досліджених показників від концентрації солі. За показником межі міцності отримані зразки напівфабрикату з використанням солі перевищують значення контрольних варіантів і зразків, що отримані без використання солі. Співвідношення між показниками міцності й пористості для варіантів голини, сформованої з використанням солей Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і Na_2CO_3 , свідчать про одноріднішу пористу структуру порівняно зі зразками контрольного варіанта. У разі використання солі Na_2SO_4 при золінні зразки голини мають нижчі показники пористості й, відповідно, виходу шкіряного напівфабрикату за площею.

Таким чином, безвапняне зоління сировини з використанням солей натрію при відмочуванні дає можливість отримувати голину з помірним ступенем бубняви 18,0-19,0 % і підвищеним виходом напівфабрикату по площі (близько 1 %) порівняно з раніше існуючою технологією. Можливий механізм впливу системи гідроксид натрію–каолін за наявності солей натрію полягає в здатності алюмосилікатного сорбента поступово десорбувати луг і тим самим регулювати його взаємодію з епідермісом і дермою сировини та сприяти ефективній реалізації волокнистої структури дерми при формуванні шкіряного матеріалу.

Технологія двостадійного зневолошування–зоління сировини ВРХ передбачає використання вискодисперсного алюмосилікатного мінералу – каоліну як сорбента і регулятора процесу дифузії зольного розчину в структуру дерми [45, 67-68]. Процеси промивання двостадійного і відмочування мокросоленої сировини виконуються в барабані фірми «Olcina» при швидкості обертання $3-4 \text{ хв}^{-1}$ і температурі 26-28 °C.

Промивання відбувається за наявності 120 % води і 0,3 % карбонату натрію протягом 30 хв. *Відмочування* перше проводиться на новому розчині з витратою, мас. %: вода – 80, неіоногенна ПАР – 0,2, карбонат натрію – 0,35; тривалість – 1 год. *Відмочування* друге передбачає поступове дозування хімічних матеріалів, мас. %: вода – 80, сульфід натрію – 0,8, неіоногенна ПАР – 0,2. Після 30 хв. обертання барабана в розчин додають: 0,3 % ферментного препарату і процес продовжують 2,5 год. Потім додають 0,2 % гідросульфиду натрію і систему обертають ще 1,0 год.

Зневолошування сировини виконують на відпрацьованому розчині з додаванням 1,0 % сечовини і водної суспензії каоліну мас. %: вода температурою 18 °C – 20, каолін попередньо насичений 1,6 % NaOH –

0,65; процес ведуть при температурі реакційної системи 23–25 °C протягом 2,5 год з подальшою утилізацією волосу.

Зоління сировини проводять на відпрацьованому розчині з підкріпленням 0,4 % NaOH протягом 11,5 год і режимі обертання барабана, хв: протягом першої год – 30, другої – 10, далі по 5 хв щогодини; перед завершенням процесу – 30. Швидкість обертання барабана має бути 2,0-2,5 хв^{-1} .

Таким чином, розроблена технологія безвапняного двостадійного зневолошування–зоління сировини великої рогатої худоби, що забезпечує ефективне використання сировини та утилізацію волосу. Комплексне застосування гідроксиду натрію і каоліну для зневолошування–зоління дає підстави віднести розроблену технологію до екологічно безпечних. Розроблена технологія промислово апробована на АТ «Чинбар».

1.3.2.3 Безсульфідне зневолошування–зоління

Сучасні екологічні вимоги до розроблюваних технологій, особливо до техногенно безпечних, змушують мінімізувати використання токсичних хімічних матеріалів або зовсім їх виключати [69-80]. Це безпосередньо стосується технології ВЗП. З цією метою проведено дослідження з розробки технології зневолошування без використання Na_2S , механізм якого полягає в сильній деструктивній дії на дисульфідні зв'язки кератину волосяного покриву, що призводить до його руйнування.

Для збереження міцності стержня волосу під час реалізації технології ВЗП необхідно суттєво послабити зв'язки коренів волосу з волосяними сумками і епідермісу з дермою. Відомо, що міцність цих зв'язків, в основному, визначається наявністю комплексних сполук кальцію і магнію з функціональними групами меланінових білків, які відіграють вирішальну роль у стабілізації структури як епідермісу, так і базальної мембрани [69]. В свою чергу меланінові білки продукуються в ділянці базального шару між кератиноцитами, у меланосомах яких внаслідок біосинтезу утворюється пігментна сполука – меланін.

Меншим розмірам частинок меланіну в епідермісі та цибулинах волосу відповідають світліші забарвлення ділянок шкіри. Велика частина меланоцитів зосереджується у сосочках цибулин волосу, звідки ці утворення при рості волосу переміщуються в його стержневу частину. Це відбувається і під час розвитку й оновлення епідермісу, у процесі якого меланіни переміщуються від базальної мембрани до рогового

шару епідермісу. При цьому S-групи цистеїну перетворюються на S–S-зв'язки цистину. Меланіни являють собою ланцюговий полімер на основі індоліл-5,6-хінонових фрагментів з системою спряжених зв'язків.

На практиці після зневолошування часто спостерігається нерівномірне видалення волосу по площі шкіри, незалежно від топографічної ділянки, залишку гнейсту у волосяних сумках, а також наявності підсиду. Ці дефекти, в основному, проявляються в процесі обробки шкір темного кольору або контрастно-плямистого забарвлення.

Беручи до уваги високу комплексоутворюючу здатність дінатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТО), можна очікувати руйнування комплексних сполук Ca^{2+} і Mg^{2+} з меланіном, які існують у первинній структурі шкіри. При цьому можуть утворюватись хелатні сполуки при зневолошуванні шкір різного ступеня пігментації з метою ефективної деструкції епідермальних клітин. При цьому хелатоутворення з кальцієм може відбуватись з утворенням комплексної сполуки з координаційним числом 6 і навіть більше, можлива структура якої представлена на рис. 1.12.

Для ефективного проведення зневолошування необхідно забезпечити дифузію хімічних реагентів через епідерміс, шляхом руйнування міжклітинних ліпідів, до базальної мембрани і цибулин волосяних сумок [13] з подальшим розщепленням зв'язків кореня волосу з епітеліальними клітинами внаслідок руйнування меланіно-кальцієво-магнієвих комплексів та відокремлення епідермісу від базальної мембрани.

В зв'язку з високою здатністю розчиняти ліпідний матрекс між кератиноцитами епідермісу і тим самим прискорювати процес дифузії зольного розчину в дерму використані терпенові сполуки у складі композиції для відокремлення волосу і епідермісу від дерми в процесі зневолошування. З цією метою проведено дослідження складу терпенового препарату і колоїдно-хімічних властивостей композиції на його основі та її впливу на зневолошування.

Терпеновий препарат [81] готується з ментолу (ГОСТ 17-237-93), і комплексоутворювача – сульфату міді при перемішуванні до повного розчинення терпену. Склад і властивості терпенової емульсії наведено в

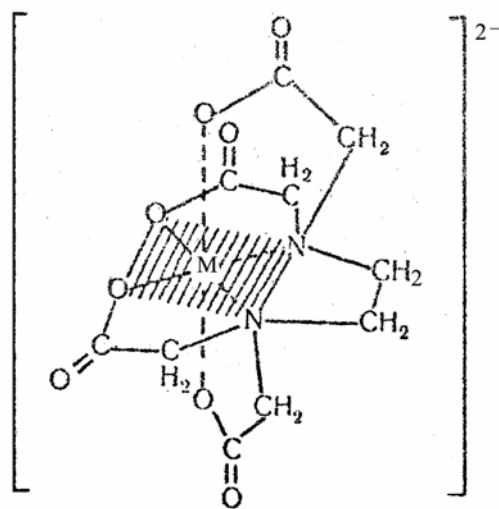


Рисунок 1.12 – Хелатоутворення ЕДТО з кальцієм чи магнієм

табл. 1.9. З таблиці видно, що терпенова емульсія відзначається високою агрегативною стійкістю при концентрації ментолу до 25 % і вмісті комплексоутворювача не менше 0,25 %.

Таблиця 1.9 – **Властивості терпенового препарата**

Показник	Варіант складу		
	1	2	3
Склад препарата, мас. %, ментол	20	15	25
спирт етиловий	23	20	26
Неіоногенний ПАР	25	20	30
Сульфат міді	0,2	0,15	0,25
Вода	31,80	44,85	18,75
Тривалість відмочування, год	4,0	4,5	4,0

За розробленою технологією безсульфідного зневолошування–зоління отримується волос, стійкий до дії лугу, який за міцністю не поступається нативному, що має не тільки екологічне, а й економічне значення, оскільки появляється підґрунтя його застосування для створення повстаних виробів.

Отримані дані дають підстави вважати, що утворення меланіну характеризується більшою молекулярною масою біополімеру, щільнішою упаковкою елементів структури з великою кількістю міжмолекулярних та міжклітинних хімічних зв'язків порівняно з фізико-хімічним станом меланіну в шкурах світлих кольорів. У зв'язку з цим для руйнування утворень меланіну, насамперед у міжклітинних проміжках і базальному шарі епідермісу, необхідне використання реагентів підвищеної хімічної активності.

Зневолошування сировини здійснюється шляхом двостадійного відмочування за наявності терпенової емульсії, що досягається в лужному середовищі (табл. 1.10). На другій стадії відмочування сировини поступово додають ферментний препарат Basozym S-20 в кількості 0,25-0,35 % і дінатрієву сіль ЕДТО – 0,55-0,65 % [82].

Зневолошування сировини проводять за наявності амінного препарата, який сприяє послабленню зв'язку волосу і епідермісу з дермою без послаблюючої дії на стержень волосу. Підвищення концентрації терпенової емульсії в робочому розчині до 3 г/дм³ прискорює розчинення і диспергування міжклітинних утворень. Отримані результати свідчать про те, що оптимальний ефект зневолошування досягається при складах робочих розчинів наведених у варіантах технології. При цьому міцність волосу в 1,7 рази перевищує аналогічний

показник за технологією, що передбачає вапняно-формальдегідну імунізацію стержня волосу і має найвищу стійкість до дії лугу.

Таблиця 1.10 – **Властивості волосу, отриманого під час безсульфідного зневолошування сировини**

Показник	Варіанти технології		
	1	2	3
<i>1 стадія</i> відмочування:			
Терпенова емульсія, %	0,2	0,25	0,30
<i>2 стадія</i> відмочування і зневолошування:			
Терпенова емульсія, %	0,2	0,25	0,30
Ферментний препарат, %	0,25	0,30	0,35
ЕДТО, %	0,55	0,60	0,65
Через, год	2,5	3	3,5
Амінний препарат, %	0,9	1,0	1,1
Гідроксид кальцію, %	1,2	1,3	1,4
Стійкість волосу до дії лугу*, %	98,0	98,0	97,5
Міцність волосу, МПа	180	165	150
Період послаблення зв'язку волосу з дермою, хв	135	120	90

Примітка. * Маса волосу після дії лугу

Ефективність зневолошування великою мірою визначається дифузією комплексоутворювача до базального шару, в якому продукуються меланіни. Прискоренню дифузії комплексоутворювача сприятиме звільнення міжкелатиноцитних шляхів від ліпідного матрексу внаслідок його розчинення терпенами. Надмірна концентрація ферментного препарату призводить до пошкодження лицьової поверхні дерми, тобто погіршення зовнішнього виду шкіри.

Технологія безсульфідного двостадійного зневолошування–зоління шкірної сировини [80] ДСЗ-Т передбачає використання на 2 стадії відмочування терпенової емульсії складу, мас. %: камфора – 26,0; спирт етиловий – 26,0; ПАР неіоногенний – 48,0, що обумовлено доступністю і меншою витратою використаного терпену.

Технологія ДСЗ-Т реалізується в промисловому барабані Вулкан. На перші й другій стадіях створюють лужне середовище карбонатом натрію з витратою 0,1 і 0,4 % відповідно, після чого при відмочуванні додають терпенову емульсію в кількості 0,2-0,3 % маси сировини.

На другій стадії відмочування після дозування терпенової емульсії в барабан додають 0,25-0,35 % ферментного препарату Basozym S-20 і сіль ЕДТО в кількості 0,6 %. Через 3 год сировину обробляють амінним препаратом Mollescal-LS і гідроксидом кальцію в кількості 1,0 і 0,25-0,35 % відповідно, причому витрату $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 1 год обертання барабана

доводять до 1,2-1,4 %, а через 1,5 год волос відокремлюється від дерми і утилізується через сито барабана при його обертанні. За цією технологією зневолошуються шкури рудо-білого забарвлення волосу. Після утилізації волосу концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ доводиться до 3,2 % і зоління триває 11,5 год.

Отримана голина після безсульфідного зневолошування шкур рудо-білого забарвлення і подальшого зоління за технологією АТ «Чинбар» відзначається помірною бубнявою з вмістом води 77,0-79,0 %, має рівномірну прозоленисть по товщині й топографічних ділянках.

Таким чином, розроблено безсульфідну технологію зневолошування шкіряної сировини з утилізацією волосу, що передбачає використання безпечного для довкілля реагента, здатного утворювати комплекси динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з кальцієм меланінових клітин епідермісу і волосяних сумок. Ця технологія відзначається відсутністю матеріалів II класу небезпеки і може ефективно використовуватись для зневолошування шкур з рудо-білим забарвленням волосяного покриву.

1.3.2.4 Сировинно-збережне зневолошування–зоління

З появою на ринку нестандартної сировини з дрібних заготівельних підприємств технологічні труднощі у виробництві якісних шкір суттєво зростають. Особливо це стосується чорно-білих шкур, під час переробки яких часто спостерігається нерівномірність обводнення за топографічними ділянками, а відповідно і поява підсиду та нерівномірне зоління. Це зумовлено біологічною активністю цибулин волосу, яка впливає на стан епітеліальних клітин, що оточують їх і визначає співвідношення нерозвинених, пасивних і активних волосинок та міцність закріплення волосяного покриву в дермі. У зв'язку з цим виникла потреба розробки ефективнішої технології ВЗП з утилізацією волосу, що забезпечувала б прискорене обводнення сировини, отримання якісного напівфабрикату для подальшого виробництва шкір широкого асортименту і відповідала б підвищеним екологічним вимогам.

З цією метою розроблена сировинно-збережна технологія двостадійного зневолошування–зоління з утилізацією волосу, яка передбачає використання ефективних поверхневих і біологічно-активних речовин. При цьому створюються сприятливі умови транспортування хімічних реагентів, глибокого поділу фібрилярної структури колагену, підвищеної рухливості структурних елементів дерми, формування пластичної структури голини і ефективне використання сировини, тому технологію названо сировинно- збережною (ДСЗ-СЗ).

В основу розробленої технології ДСЗ-СЗ, насамперед чорно-білих шкур, покладено вирішальне значення послідовності дозованого використання хімічних матеріалів для прискореного зневолошування–зоління сировини [1, 83]. Амінно-кальцієво-сульфідне зневолошування проводилось у технологічному розчині після другого відмочування сировини, що містить у лужному середовищі ферментний препарат Basozym S-20 і 0,2 % гідросульфиту натрію маси сировини. При цьому обробку суспензією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ здійснюють в дві стадії, на першій стадії амінів, а на другій – сульфідів натрію.

Відмочування сировини у лужному середовищі з ферментним препаратом та поетапне додавання суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з амінами в досліджених межах сприяє звільненню від ліпідів міжклітинних шляхів дифузії реагентів до цибулин волосу і базальної мембрани, руйнуванню міжклітинних зв'язків та відокремленню волосу і епідермісу від дерми, що забезпечує підвищення міцності отриманого волосу порівняно з вапняно-формальдегідною імунізацією стержня волосу [60, 53].

Отримані результати обробки сировини дають можливість проводити технологічний процес з утилізацією волосу з підвищеними показниками стійкості волосу до дії лугу і міцності в 1,5-1,9 рази порівняно з технологією вапняно-формальдегідної імунізації стержня волосу.

Результати дослідження властивостей голини, отриманої з білих і чорних ділянок шкур, оброблених технологічним розчином розробленого складу [82] свідчать про глибший поділ елементів структури білих ділянок голини. На це вказують дещо нижчі значення $T_{3\text{в}}$ голини, ФТС і вищі показники ступеня бубняви та пористості при практично однаковому вмісті в голині азоту і оксипроліну.

Порівняно з раніше існуючою технологією, яка відрізняється значною тривалістю (44,5 проти 18 год. для новітньої) і суттєво більшим вмістом (в середньому в 13 раз) екологічно шкідливих речовин у відпрацьованому розчині, розроблена технологія дала можливість отримувати голину з нижчим ступенем бубняви і вищою пористістю відповідно на 6-7 і 3-5 %.

Таким чином, проведені дослідження впливу складу відмочувально-зольних робочих розчинів на фізико-хімічні властивості голини і волосу показали незначну відмінність у величинах визначених показників білих і чорних ділянок сировини при обробці за розробленою новітньою технологією, що має меншу тривалість процесів порівняно з існуючою раніше. Новітня сировинно-збережна технологія з утилізацією волосу дає можливість порівняно з раніше діючою ефективно проводити зневолошувально-зольні процеси сировини будь-якого забарвлення при зменшенні більше як удвічі тривалості обробки, суттєво меншому вмісті токсичних речовин у відпрацьованих розчинах. Збереження волосу дало

можливість практично усунути вміст кератину в промислових стоках, якщо взяти до уваги їх розбавлення відпрацьованими розчинами, що надходять від подальших процесів виробництва шкіри.

Для оптимізаційного пошуку режиму ВЗП новітньої технології підшкірна клітковина досліджуваних шкур видалялась на стругальній машині [7] і одночасно зразки всіх варіантів обробок дубились за існуючою технологією на АТ «Чинбар». Після пролежування і віджимання зразки двоїлись на товщину 1,5 мм і доводились до готового матеріалу за виробничою технологією еластичної шкіри [3].

Для обмеження кількості факторів при оптимізації процесів зневолошування–зоління досліджено вплив співвідношення сульфідів і гідросульфідів натрію [71, 80] на ефективність зневолошування за другим варіантом обробки. Отримані дані свідчать про доцільність використання сульфідів у співвідношенні 1/1 (табл. 1.11). Збільшення витрати сульфідів натрію викликає надмірну бубняву, що неодмінно призводить до втрати площі шкіри, а його зменшення – до неповного зневолошування і недостатньої бубняви.

Таблиця 1.11 – Вплив гідросульфідів натрію на зневолошування–зоління шкур ВРХ

Співвідношення $Na_2S/NaHS$ за S^{2-}	Ступінь бубняви, %	Зневолошування
1 / 0	27,0	повне
0,75 / 0,25	24,0	повне
0,5 / 0,5	21,0	повне
0,25 / 0,75	17,0	неповне

Сировинно-збережна технологія оптимізована [71] за центральним композиційним ротатбельним планом (ЦКРП) 2 порядку з наступним використанням узагальненої функції бажаності за методом сканування. При цьому витрати сульфідів і гідросульфідів натрію, гідроксиду кальцію встановлено відповідно 0,71 і 1,25 % маси сировини в розрахунку на іони S^{2-} і Ca^{2+} при тривалості зоління 11,76 год. При цьому витрата сировини становить 6,51 кг/м² шкіри; ступінь бубняви 20,8 % від маси парної сировини; видовженням при 9,8 МПа 34,6 %. Отримані результати оптимізації вказують на можливе зменшення витрати сировини на 4,7 %.

Таким чином, з використанням методу багатокритеріальної оптимізації і програми сайту <http://mnk-online.narod.ru> розроблено сировинно-збережну технологію, яка апробована при золінні шкіряної сировини великих мас. За розробленим методом найменша витрата сировини великої рогатої худоби при помірній бубняві голини і раціональному видовженні при напруженні 9,8 МПа досягається при

витраті гідросульфіді 70 % та сульфіді натрію 72 %, гідроксиду кальцію – пушонки 70 %, відповідно % від маси сировини: 0,89; 1,19; 3,30 і тривалості процесу зневолошування–зоління – 12,0 год.

Розроблена сировинно-збережна технологія зневолошування–зоління сировини ВРХ мокросоленого консервування [7, 80, 84] передбачає проведення відмочувально-зольних процесів у барабані Вулкан при постійній швидкості 6-7 хв⁻¹ для промивання і відмочування у два етапи при температурі 26-28 °С.

Промивання сировини виконується при витраті, мас. %: води – 100 і Na_2CO_3 – 0,25 протягом 30 хв. Після зливання відпрацьованого розчину в барабан вводять, мас. %: води – 80, неіоногенний ПАР Eusaron W – 0,15, карбонат натрію – 0,1 і процес триває 1 год. Розчин зливається.

Відмочування 2 виконується при послідовному додаванні реагентів, мас. %: вода – 80, Na_2CO_3 – 0,4; неіоногенний ПАР – 0,2; через 30 хв додається ферментний препарат Basozim S-20 – 0,3, а через 2,5 год NaHS – 0,2. Процес триває ще 1 год.

Зневолошування виконується на відпрацьованому розчині при поступовому додаванні, мас. %: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,3; амінний препарат Mollescal-LS – 1,0; через 1 год вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ збільшують до 1,3; NaHS – до 0,9 і додають Na_2S – 0,6; через 1 год утилізується волос через сито барабана. Швидкість обертання барабана 2,0-2,5 хв⁻¹ періодична, хв.: спочатку – 30, через 0,5 год – 10 і при утилізації волосу – 30.

Зоління проводиться після доведення температури розчину до 28-29 °С водою з витратою 20 мас. % і подальшим додаванням у барабан Na_2S і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відповідно 0,6 і 2,0 мас. %. Загальна тривалість процесу зоління 10 год. Режим обертання барабана періодичний, хв: протягом першої години – 30, другої – 10, у наступні години – по 5, перед завершенням процесу – 30.

Отриману голину двічі промивають з витратою води по 100 мас. % при поступовому зниженні температури до 20-22 °С в кінці обробки. Тривалість кожного промивання – 15 хв. Обертання барабана неперервне при швидкості 2,0-2,5 хв⁻¹.

Отримана голина надходить на подальші технологічні обробки.

Таким чином, розроблено сировинно-збережну технологію двостадійного зоління сировини великої рогатої худоби з утилізацією волосу, що полягає у поступовому підвищенні концентрації хімічних матеріалів у робочому розчині, суміщенні стадій технологічної обробки і регульованому впливі на структуру колагену дерми фізико-хімічних факторів. Новітня технологія забезпечує отримання голини помірної бубняви з ефективним використанням сировини і виробництвом високоякісного напівфабрикату Wet-blue [5, 72] для широкого асортименту шкіряних матеріалів.

Данилкович А. Г.

2 ФОРМУВАННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ДЕРМИ

Обґрунтування процесів формування і стабілізації структури колагену та кератину є основною умовою для розробки нових конкурентоспроможних, ресурсоенергозбережних і маловідхідних технологій виробництва високоякісних шкіряних та хутрових матеріалів. У процесі переробки шкур тварин на шкіру та хутро колаген дерми та шкірної тканини більшою мірою, а кератин волосяного покриву і епідерміс меншою мірою, зазнають ряду послідовних дестабілізаційно-стабілізуючих обробок. Для того щоб відновити і поліпшити структуру і властивості нативного колагену та кератину, потрібно уявляти специфіку відповідних структурних перетворень, які в першу чергу стосуються макро- і мікроструктури колагену на всіх його рівнях.

Усі подальші структурні перетворення колагену дерми також відбуваються у водному середовищі, причому механізм дії води як реагента суттєво відрізняється від відмочувально-зольних процесів. Якщо у розглянутих раніше процесах вода заповнювала структуру після попереднього часткового зневоднювання при консервуванні сировини і брала участь у звільненні її від неколагенових утворень, то в дубильно-жирувально-наповнювальних процесах вода заміщується хімічними реагентами при активній взаємодії як з колагеном дерми, так і з відповідними реагентами. При цьому хімічна активність води суттєво залежить від природи її взаємодії з поліпептидними ланцюгами аморфних і кристалічних ділянок макромолекул колагену. Гідратаційна вода хімічно зв'язана з атомами кисню і азоту поліпептидних ланцюгів колагену й взаємодіє з молекулами міжмолекулярної полішарової води за допомогою водневих зв'язків і обумовлює динамічність структури колагену. При цьому вода фізико-хімічної форми зв'язку в колагені перебуває в асоційованому стані та забезпечує, в основному, дифузію і транспортування хімічних реагентів до центрів взаємодії в структурі дерми.

2.1 Механізм комплексоутворення в технологічних процесах

Наявність у колагеновій решітці функціональних груп кислотного і основного характеру, їх активність і стерична доступність до них реагентів обумовлені кислотністю середовища і ступенем обводнення великою мірою визначає перебіг процесів структурування і стабілізації колагену. Ефективне проведення процесів формування стабільної

структури колагену також залежить від хімічного складу структуруючих реагентів, взаємодія яких з колагеном і кератином здебільшого супроводжується утворенням комплексних сполук різної складності. У свою чергу самі структуруючі агенти, зокрема неорганічної природи, також являють собою комплексні сполуки, активність яких залежить від кислотності водного середовища, в якому відбуваються стабілізаційні процеси.

Під час дублення з використанням гідроксосульфатоконкомплексів хрому (III) важливу роль виконує ступінь використання карбоксильних груп колагену, які знаходяться в іонізованому стані і утворюють комплекси колаген–хром–колаген. Від розмірів комплексів хрому (III), що визначаються ядерністю, залежить глибина їх дифузії в міжмікрофібрилярну структуру дерми, рівень стабілізації та ступінь формування структури колагену. Найменшими комплексними частинками хрому (III) є діядерні з розміром 0,7 нм.

Активність комплексних сполук хрому визначається іонним складом [7]. При цьому знак заряду комплексного іону сполук хрому залежить від рН середовища. Заряд комплексів при низьких концентраціях і рН 3 – негативний, а при рН 7 – позитивний. При концентрації комплексів 20 г/дм³ на початку дублення (рН 2,8) хромові гідроксосульфатоконкомплекси основністю близько 36,0 % мають негативний заряд, а основністю 33,0 % (рН 3,0) – позитивний, тобто зміною умов формування структури дерми чи то шкірної тканини хутра можна впливати на активність комплексів хрому (III) і відповідно на їх зв'язування з карбоксильними групами аспарагінової та глютамінової амінокислотних залишків колагену.

Гідроксосульфатохромові комплекси в нерозчиненому стані є аніонними, в яких сульфогрупи перебувають у внутрішній сфері, але

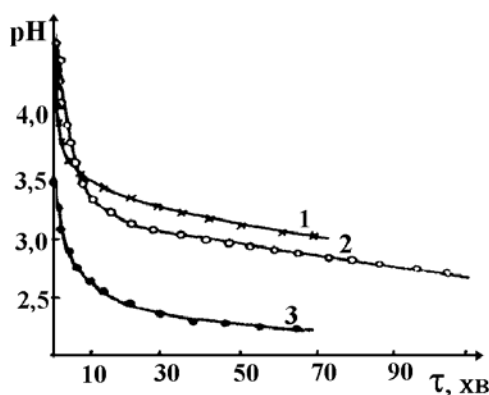


Рисунок 2.1 – Кінетика зміни рН при розчиненні ОСХ з концентрацією 40 (1) і 10 (2, 3) г/л при температурі 20 (1, 2) та 37 °C (3)

завдяки різній міцності зв'язків атомів хрому з сульфогрупами та їх іонами останні легко заміщуються молекулами води. При розчиненні ГСХК μ -сульфато- μ -дігідроксо-біс-діаквахром-аніону перетворюються в μ -сульфато- μ -дігідроксо-біс-триаквахром-катіон [85], що підтверджується зниженням рН (рис. 2.1) після розчинення основного сульфату хрому (ОСХ) $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$ (ТУ 2141-033-54138686-2003). У процесі розчинення при 20 °C і мінімальній його концентрації в перші 5 хв. спостерігається

різке зниження рН з 6,0 до 3,5, а в подальші 60 хв. – тільки на 0,9. Цей ефект з підвищенням концентрації ОСХ в перші хвилини практично такий же, а далі дещо знижується, що відповідає стану насиченого розчину. Як видно з рис. 2.1, кінетика рН розчинів комплексних сполук хрому (III) зумовлена зміною складу і структури ОСХ при його синтезі та мобільністю сульфатаніонів при видаленні води.

У таких металокомплексах, враховуючи величину валентного кута $-O-S-O-$, який більший за 100° [85], сульфогрупа з'єднує координаційними зв'язками два сусідні атоми хрому через О-донорні місточки. При цьому електронна густина атомів кисню рівномірно розподіляється між двома атомами хрому.

При розчиненні ОСХ внаслідок високої гідрофільності сульфатаніону відбувається відокремлення гідратованих аніонів SO_4^{2-} від атомів хрому, перехід протонів у водний розчин, а комплексів хрому – у катіонну форму. З підвищенням температури водних розчинів цей процес прискорюється і поглиблюється з виділенням обох сульфогруп. Разом з тим, суттєве зниження рН розчину при підвищеній температурі свідчить про зростання концентрації протонів внаслідок гідролізу.

Таким чином, проведений аналіз фізико-хімічних властивостей розчинів комплексних сполук хрому (III) дав можливість встановити їх іонний склад і структуру. Застосування аніонної початкової форми основного сульфату хрому з переважним вмістом однорідних діядерних комплексів хрому (III) порівняно з катіонною в технології виробництва шкіри та хутра дає можливість суттєво інтенсифікувати процес хімічного структурування колагену дерми при меншій витраті комплексних сполук хрому (III) та ефективнішому їх використанні.

2.2 Стабілізація комплексів сполук хрому (III)

Реакційна здатність комплексів хрому (III) змінюється під впливом різного роду стабілізуючих реагентів. Іонізовані карбоксильні групи є активними до взаємодії з комплексами хрому (III) і вже при рН 3,6 мають схильність входити в ближню сферу діядерного комплексу хрому (III), завдяки чому поступово перетворюють його на аніонний. При підвищенні концентрації вони здатні також гальмувати в обмеженій кількості входження гідроксильних груп у ближню сферу катіонів хрому (III), що затримує зростання ядерності хромового дубителя, активною речовиною якого є основний сульфат хрому, хоча в ряду спорідненості карбоксильні групи менш активні до катіона хрому [7]. Зміна активності карбоксильних щодо гідроксильних груп пояснюється зміною рН

середовища. Крім того, ОСХ в сухому стані існує у вигляді аніонних діядерних комплексів, що сприяє легкій їх дифузії до центрів взаємодії з колагеном. При цьому активні іонізовані карбоксильні групи легко заміщують аніонні сульфатозалишки ближньої сфери діядерних комплексів хрому (III).

Стабілізації ОСХ також сприяє входження кислотних ліганд у ближню сферу діядерних комплексів, але це залежить як від виду стабілізуючого агента, так і від його концентрації [6]. При використанні для стабілізації органічних кислот, зокрема глутарової [86], на першій стадії спостерігається зниження взаємодії між стабілізованими комплексами і карбоксильними групами білка [87].

Для встановлення зміни структури комплексів хрому (III) у водних розчинах досліджено взаємодію реагента Bascal S фірми «BASF» (ФРГ), що містить глутарову кислоту, з основним сульфатом хрому Basochrom основністю 34,4 % шляхом зміни іонного складу отриманих сполук та їх оптичних характеристик. Як видно з табл. 2.1 збільшення мольного співвідношення глутарової кислоти і ОСХ супроводжується гіпсохромним

Таблиця 2.1 – Колоїдно-хімічні властивості комплексів, стабілізованих дикарбоновою ислотою

Bascal S / / Cr ₂ O ₃	Максимум поглинання		Іонний склад комплексів, %		
	λ , нм	ε , дм ³ / моль	катіонні	аніонні	нейтральні
0/1	602	7,66	81,0	8,5	10,5
1/10	597	8,02	77,5	9,2	13,3
1/6,66	595	8,14	75,4	10,7	13,9
1/5	—	—	72,9	12,3	14,8
1/4	593	8,44	65,2	16,3	18,5
1/2	591	8,98	57,5	17,8	24,7
1/1,33	590	9,34	46,3	20,9	32,8
1/1	589	9,58	40,6	23,5	35,9

зміщенням максимумів смуг поглинання $\lambda_{\max}$ видимої ділянки спектра (коефіцієнт екстинції ε зростає) при одночасному зниженні рН вихідного розчину з 3,45 до 2,95. Це може свідчити про входження іонізованих карбоксильних груп глутарової кислоти у внутрішню сферу комплексів з утворенням хелатних структур і стабілізуючим впливом цієї кислоти на комплекси ОСХ. Про це свідчить також підвищення точки помутніння, вираженої в мінімальній кількості мл 0,1 н. розчину лугу, що відповідає зміні рН з 4,88 до 5,70. У процесі взаємодії катіонних комплексів з органічною двоосновною кислотою зі збільшенням її мольної концентрації, як показав аналіз продуктів взаємодії, кількість катіонів зменшується при відповідному зростанні аніонних і нейтральних

комплексів, що свідчить про заміщення молекул води внутрішньої сфери катіонних комплексів ОСХ, утворення з атомами хрому стабільних циклічних сполук глутарової кислоти, що зменшує їх хімічну активність по відношенню до карбоксильних груп колагену.

При використанні стабілізованого органічною кислотою ОСХ потрібно враховувати співвідношення концентрацій кислотних груп стабілізуючого реагента і колагену, яка залежить від ступеня дисоціації. Тільки при вищому ступені дисоціації карбоксильних груп колагену, вони здатні проникати в ближню сферу діядерних ГСХК з подальшим заміщенням груп стабілізуючого реагента. На це потрібно звертати увагу і при нейтралізації з використанням різних солей органічних кислот з метою підвищення ступеня поглинання ОСХ з технологічного розчину, а також при додаванні фіксуєчих поліакрилових кислот тощо. Стабілізаційний ефект входження гідроксильних груп нейтралізуючого агента, що утворюють місточкові зв'язки в ГСХК і перетворюють діядерні комплекси на комплекси вищої ядерності на другій стадії взаємодії, перебуває в конкуренції з дестабілізуючим входженням карбоксильних груп стабілізуючого реагента органічної кислоти.

Зовсім по іншому як стабілізатори проявляють себе алкілкарбоксиетаноламіни (ТУ 3480224–79), що синтезовані при взаємодії моноетаноламіну (ТУ 6-09-2447-86) і аліфатичних чи нафтонових кислот відповідно фракції C_7 - C_9 (ГОСТ 23239-89) чи гасово-газойлевої фракції (ГОСТ 13302-77) з вмістом 25-30 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 244.

При синтезі алкілкарбоксиетаноламінів (АКЕА) протон кислоти легко приєднується до атома азоту моноетаноламіну з утворенням ненасиченого іонного зв'язку за рахунок неспарених його електронів. Отримана сіль легко дисоціює на катіон моноетаноламіну і аніон кислоти, що забезпечує добру розчинність утвореного АКЕА у воді.

З метою визначення стійкості отриманого АКЕА до зміни рН середовища проведено потенціометричне титрування їх водних розчинів 0,05 н. концентрації 0,2 н. розчином соляної кислоти [88]. Поряд з цим визначено оптичну густину D_a при різних рН середовища. З рис. 2.2 видно, що для цих сполук характерні добре виражені перегиби при рН 6,1-6,3 для АКЕА аліфатичних кислот (АК) і 6,5-6,7 для АКЕА нафтонових кислот (НК), причому у разі АКЕА НК цей інтервал зміщується в бік вищих рН порівняно з АКЕА АК. Разом з тим у тих самих межах рН відбувається інтенсивне підвищення D_a досліджуваних розчинів при довжині хвилі $\lambda = 340$ нм. До того ж, як і в попередньому разі, для АКЕА НК спостерігається підвищення оптичної густини при

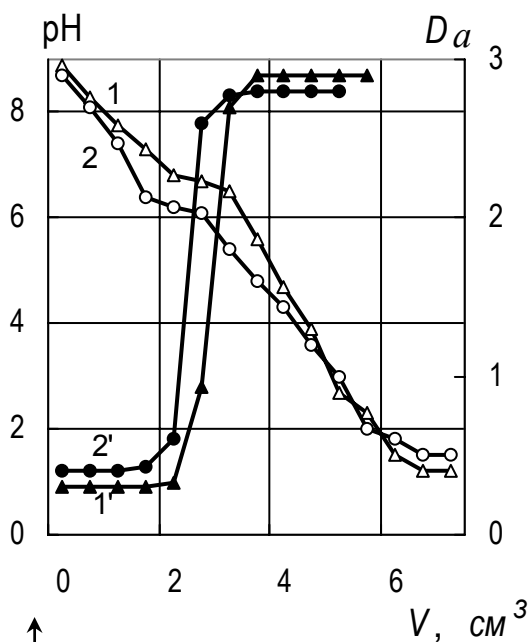


Рисунок 2.2 – Зміна pH (1, 2) та оптичної густини (1', 2') розчинів АКЕА НК (1, 1') і АК (2, 2') при титруванні їх соляною кислотою

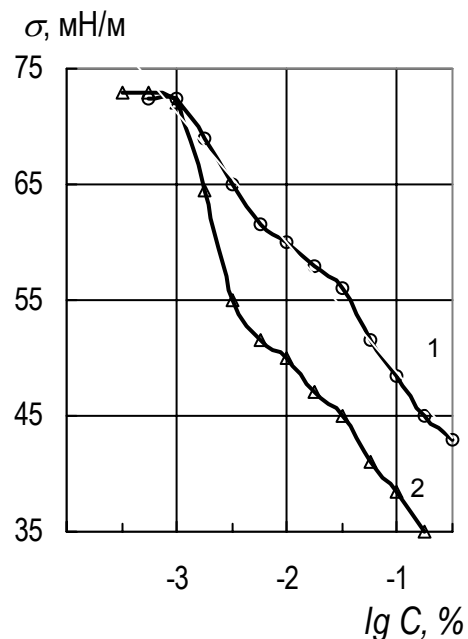


Рисунок 2.3 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів АКЕА АК (1) і НК (2)

додаванні більшого об'єму розчину соляної кислоти. Це зумовлено адсорбцією іонів водню і відповідним зниженням негативного заряду міцел АКЕА з подальшим їх агрегуванням. При подальшому зниженні pH до значень 2,0 і 1,5 відбувається, відповідно, виділення аліфатичних і нафтових кислот у вигляді окремої фази.

Менший ступінь агрегування молекул АКЕА НК при зниженні pH може свідчити про вищу поверхневу активність цієї солі порівняно з АКЕА АК. Справді, цей же висновок можна зробити на основі рис. 2.3, причому суттєві відмінності у поверхневій активності досліджуваних сполук виявляються, починаючи з концентрації $0,01 \text{ г/дм}^3$ АКЕА. Ця активність АКЕА НК практично зберігається аж до дослідженої концентрації $0,7 \text{ г/дм}^3$.

Таким чином, комплексні порівняльні дослідження алкілкарбокситаноламінів показують, що вони агрегативно і кінетично стійкі до pH 2, але при використанні вищих концентрацій кислот їх агрегативна стійкість різко знижується вже при pH 3,0-3,2. Проведені дослідження дають підстави вважати, що алкілкарбокситаноламіни можуть використовуватись як реакційноздатні поверхневоактивні речовини.

Сприятливе сполучення поверхневої активності і гідрофільності АКЕА [89] сприяє зменшенню кута змочування поверхні фібрил колагену цими реагентами, полегшенню їх дифузії в тонку його структуру та взаємодії з активними центрами поліпептидних ланцюгів. Оскільки в ізоелектричній точці колаген має мінімальну хімічну активність, а колоїдно-хімічні властивості АКЕА в межах pH 6,1-6,7 суттєво

змінюються, то становить інтерес розглянути взаємодію з ними колагену в інтервалі рН 4,2-6,8. Такі дослідження проведено при співвідношенні колагену і розчину АКЕА за масою 1,0/1,0 [88]. Як впливає з табл. 2.2, зі збільшенням вмісту АКЕА в розчині підвищується сорбована кількість реагента колагеном. Отримані дані вказують на високий ступінь незворотно зв'язаних реагентів колагеном, кількість яких знижується з підвищенням рН середовища і тим більшою мірою, чим вища концентрація того чи іншого реагента в розчині.

Таблиця 2.2 – Сорбція алкілкарбоксиетаноламінів колагеном дерми

Обробка колагену, нейтралізованого після зоління	Концентрація АКЕА, г/дм ³	Сорбція, % маси сухого колагену, при початковому рН середовища		
		4,2	5,5	6,8
АКЕА АК	6,0	2,38/2,35	2,36/2,30	2,30/2,25
АКЕА АК	18,0	7,10/7,00	6,84/6,75	6,50/6,38
АКЕА АК	36,0	13,25/13,10	12,82/12,60	11,3/11,20
АКЕА НК	6,0	2,39/2,37	2,38/2,33	2,35/2,30
АКЕА НК	18,0	7,18/7,12	6,98/6,88	6,79/6,57
АКЕА НК	36,0	13,68/13,56	13,40/13,19	11,82/11,50

Примітка. Дані числівника і знаменника отримано відповідно після сорбції і десорбції АКЕА

Аналіз отриманих результатів може вказувати на взаємодію АКЕА з колагеном [90] за допомогою утворення крім водневих зв'язків і зв'язків іонного типу між іонізованими карбоксильними групами колагену, концентрація яких збільшується зі зростанням рН, та катіоноактивними аміногрупами АКЕА. Одночасно з цим відбувається дифузія АКЕА як у колаген, що викликає часткове руйнування міжланцюгових водневих зв'язків між білковими макромолекулами і утворення водневих зв'язків АКЕА з пептидними групами колагену.

Такі зміни кількості й міцності міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену, що частково дестабілізують його в процесі взаємодії з цими реагентами, підтверджуються очевидними змінами термостійкості зразків, які виражаються в зниженні температури їх зварювання з 64 до 58 °С у разі АКЕА АК та до 56 °С у разі АКЕА НК після сорбції цих реагентів у кількості 3,6 % маси колагену.

Отже, взаємодія колагену з алкілкарбоксиетаноламінами супроводжується незначним пластифікаційним їх впливом на структуру колагену завдяки досить активній взаємодії компонентів.

Оскільки сполука хрому є одним з найефективніших стабілізаторів структури колагену, що значно змінює його властивості, то перед

вивченням взаємодії у потрібній системі колаген–АКЕА –сполуки хрому (III) потрібно розглянути взаємодію між АКЕА і сульфатом хрому. За наявності такого сильного комплексоутворювача як сульфат хрому (III) у розчині АКЕА, взаємодія між ними може відбуватися у дві стадії [88].

На першій стадії утворюються замкнуті цикли внаслідок взаємодії центрального катіона хрому з киснем карбонільної групи та киснем гідроксильної групи катіона моноетаноламіну, що входить до складу АКЕА. У зв'язку з тим, що гідроксильна група має найбільшу спорідненість до іону хрому [1, 7], вона проникає, насамперед, у першу сферу комплексу хрому (III).

На другій стадії внаслідок різниці електронегативностей кисню і водню останній відщеплюється від спиртової групи у вигляді протону, і кисень за рахунок його вільної пари електронів приєднується до атома хрому (III), ступінь окиснення якого знижується. З теоретичного погляду, виходячи із незначної різниці електронегативностей між атомами кисню і хрому, зв'язок між цими атомами майже неполяризований. Це сприяє відтягуванню електронної густини від вуглецю до угруповання $-O^{\cdot+}NH_3-$, внаслідок чого розривається іонний зв'язок цього угруповання з подальшою міграцією протону до кисню карбонільної групи. При цьому з'являються вільні карбоксильна і аміногрупа, з яких тільки аміногрупа здатна до взаємодії з катіоном хрому (III) [1]. Внаслідок цього звільнена від іонного зв'язку і депротонувана аміногрупа взаємодіє з катіоном хрому (III) і моноетаноламін утворює з ним досить стійкий п'ятичленний цикл аналогічно молекулам діетаноламіну з іонами міді.

На цій стадії можливе також утворення гідроксогруп внаслідок відокремлення протонів від молекул води. Такий характер взаємодії АКЕА з сульфатом хрому (СХ) загальною формулою $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ кваліфікації «чда» (ГОСТ 4472-78), підтверджується значним зниженням рН розчину цих компонентів протягом 24 год., яке підсилюється зі збільшенням мольного співвідношення АКЕА/СХ [91, 92] безпосередньо до 1,0 і відповідає 1,0 для АКЕА аліфатичних кислот (АК) та 0,5 для АКЕА нафтонових кислот (НК). Менше зниження рН у разі АКЕА НК можна пояснити більшою стійкістю утворених комплексів АКЕА–СХ, які частково руйнуються також під впливом активної кислоти, що відщеплюється від катіонів хрому. Це підтверджується руйнуванням іонних зв'язків алкілкарбоксиетаноламіну з сульфатом хрому уже при рН середовища 3,1 внаслідок дії на них розчинів кислот.

При додаванні більшої кількості АКЕА проявляється інтенсивніша взаємодія реагентів з сульфатом хрому безпосередньо після суміщення компонентів, що виражається у сповільненні підвищення рН з часом. При цьому вклад гідролізу сульфату хрому в досліджену взаємодію є незначним.

Отримані дані вказують на неповну участь молекул сульфату хрому (III) у взаємодії з АКЕА через можливу їх асоціацію. У таких комплексних асоціатах зберігається потенціальна можливість сульфату хрому до його взаємодії, в основному, з іонізованими карбоксильними групами, котрі притаманні макромолекулярній структурі колагену.

У разі комплексів ОСХ, на відміну від сульфату хрому, спостерігається зміщення експериментальних значень оптичних густин в бік більших співвідношень АКЕА/ Cr_2O_3 , при цьому оптимуми виявляються при мольних співвідношеннях 0,6/1,0 для АКЕА НК і 1,2/1,0 для АКЕА АК. Це зумовлено наявністю гідроксомісточків у першій сфері комплексів хрому (III).

При цьому можливе утворення циклічних структур як у разі сульфату хрому (III) з участю одного з атомів хрому. Про таку взаємодію свідчать також зміни спектрів їх розчинів, що виражається в підсиленні інтенсивності смуг поглинання у високочастотній ділянці спектра [93-95].

Отже, сполуки хрому активно взаємодіють з алкілкарбоксиетанолами з утворенням циклічних структур різної міцності за участю атомів кисню і азоту катіона моноетаноламіну, що мають високу і близьку електронегативність до атома хрому (III). При цьому склад досліджених комплексів залежить від хімічного складу комплексних сполук хрому.

Аналіз спектрів продукту суміщення АКЕА і ОСХ показав інтенсивну взаємодію компонентів з утворенням нових хімічних зв'язків як у разі аліфатичних, так і нафтових кислот, що підтверджується зникненням с.п., які відповідають іонізованим карбоксильним, аміно- та гідроксильним групам, що спостерігаються в ІЧ-спектрах індивідуальних реагентів АКЕА. При цьому зміна форм і зміщення в бік коротших хвиль с.п. іонізованої аміногрупи вказує на її суттєві зміни.

Утворення ковалентного зв'язку між киснем гідроксильної групи та катіоном хрому, а також участь у взаємодії на першій стадії карбоксильних груп досліджуваного реагента підтверджується закономірним зміщенням першого та другого максимумів поглинання спектрів видимої ділянки розчинів основного сульфату хрому [93] зі збільшенням у них вмісту алкілкарбоксиетаноламіну (табл. 2.3). Про це

ж свідчать також утворення нерозчинної сполуки – продукту взаємодії АКЕА і ОСХ при мольних співвідношеннях 2/1.

Таблиця 2.3 – Залежність смуг поглинання ОСХ від вмісту АКЕА

Співвідношення АКЕА/ Cr_2O_3 , моль/моль	Максимум поглинання, нм, для реагентів			
	АК		НК	
	перший	другий	перший	другий
0,000	418	586	418	586
0,125	—	—	422	590
0,250	421	592	426	604
0,500	423	594	429	612
1,000	437	605	—	—

Таким чином, спектрофотометричне дослідження продукту взаємодії основного сульфату хрому з алкілкарбоксиетаноламінами аліфатичних чи нафтових кислот від концентрації компонентів показує утворення ковалентного зв'язку між атомами кисню гідроксильної та карбоксильної груп алкілкарбоксиетаноламінів з одним із катіонів хрому, координованих у діядерному комплексі, причому ступінь участі цих груп у взаємодії суттєво залежить від її тривалості та концентрації досліджуваних реагентів. У зв'язку з цим для збереження ефективної здатності стабілізованих АКЕА комплексів хрому (III) до взаємодії з колагеном концентрація алкілкарбоксиетаноламінів у комплексах хрому (III) не повинна перебільшувати відповідно для нафтових і аліфатичних кислот 0,4 і 0,7 моль на 1,0 моль оксиду хрому (III).

З метою з'ясування спільного впливу АКЕА і сполук хрому на зміну структурних властивостей колагену проведено термогравіметричні дослідження потрійних систем на голинному порошку (ГОСТ 3123-78), та дерми в стані голини [96]. Результати дериватографічних досліджень впливу АКЕА на ступінь стабілізації ГП представлені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Термодинамічні показники модифікованого ГП

Зразок		$T_{м.п.}$, °C	ΔH , кДж/кг	Температура деструкції, °C		Δm_{300} , %	E_a , кДж/моль
№	обробка			T_p	T_m		
1	відсутня	224	25,8	241	278	20,8	109
2	кислотна-сольова	212	46,6	229	273	22,1	85
3	теж+ Cr_2O_3	230	46,5	249	284	19,2	118
4	АКЕА НК	219	50,7	239	280	21,1	107
5	АКЕА НК+ Cr_2O_3	233	43,2	252	292	14,8	127
6	АКЕА АК	221	51,5	240	278	21,4	104
7	АКЕА АК+ Cr_2O_3	235	44,8	250	288	16,7	122

Як видно із отриманих даних, кислотно-сольова обробка суттєво дестабілізує структуру колагену, що проявляється в зниженні теплоти плавлення ΔH і температури максимуму плавлення $T_{мп}$ ГП, зменшенні стійкості до деструкції. Дестабілізація структури колагену також виражається в зниженні температур початку і максимуму плавлення та енергії активації E_a процесу деструкції, що може бути пояснено розпушенням структури колагену внаслідок руйнування водневих зв'язків у його мікрофібрилах. Одночасно кислота, що залишилась в структурі колагену, при нагріванні викликає додаткове руйнування (ацидоліз) поліпептидних ланцюгів з відповідним зміщенням температури початку деструкції, збільшенням відносної величини втрати маси Δm_{300} і швидкості деструкції порівняно з недестабілізованим ГП. На відміну від кислотно-сольової обробки, введення АКЕА проявляється в набагато меншій дестабілізації волокнистої структури колагену, при цьому лише несуттєво змінюються температури плавлення і початку термічної деструкції, що можна пояснити пластифікаційним впливом цих добавок на структуру колагену, також зниженням реакційної здатності функціональних груп білка внаслідок їх блокування.

Стабілізація структури колагену комплексами ОСХ підвищує температуру плавлення і деструкції, а також енергію активації термічної деструкції, що супроводжується зменшенням втрати маси в досліджуваному інтервалі температур. Як видно з табл. 2.4, найвищу термостійкість має зразок, стабілізований комплексами ОСХ після попередньої обробки АКЕА НК. Цей же зразок проявляє найвищу енергію активації деструкції, що ще раз підтверджує глибшу стабілізацію мікрофібрил колагену комплексами ОСХ у разі використання в попередній обробці АКЕА.

Таким чином, обробка колагену алкілкарбоксиетанолами аліфатичних чи нафтових кислот і стабілізація його основним сульфатом хрому підвищує термічні показники і знижує теплоту плавлення сухого колагену. Це свідчить про рівномірніше відкладання в його мікрофібрилах діядерних комплексів хрому внаслідок деякої аморфізації частини кристалічних ділянок колагену алкілкарбоксиетанолами з подальшим утворенням більшої кількості зв'язків на першій стадії стабілізації його структури порівняно з кислотно-сольовою обробкою, яка викликає глибші дестабілізуючі структурні зміни в мікрофібрилах колагену, що виражено в зниженні термостійкості голинного порошку.

Отримані результати термогравіметричного дослідження модельних препаратів реалізовано на зразках голини бичка (табл. 2.5) з витратою ОСХ 1,6 % Cr_2O_3 маси голини. Як впливає з наведених даних,

сорбція ОСХ і температура зварювання $T_{зв}$ колагену, що характеризують процес його структурування, при підвищенні концентрації АКЕА в робочому розчині набувають екстремального значення. До того ж коефіцієнт рівномірності розподілу α сполук хрому в шарах дерми є суттєво вищим ніж у контрольних варіантах обробки, що вказує на достатньо високу рівномірність проходження процесу структурування колагену з участю АКЕА і комплексів ОСХ.

Таблиця 2.5 – Результати формування структури дерми основним сульфатом хрому за наявності АКЕА

Обробка голини	Концентрація АКЕА, г/дм ³	Сорбція ОСХ, %	Масова частка Cr_2O_3 , %	α	$T_{зв}$ колагену, °С, після обробки	
					АКЕА	ОСХ
АКЕА АК	13,0	82,0	4,5	0,68	63,0	98,0
АКЕА АК	24,0	88,0	4,8	0,85	62,0	112,0
АКЕА АК	35,0	94,0	5,1	0,89	61,0	117,0
АКЕА АК	46,0	87,0	4,6	0,83	60,0	109,0
АКЕА НК	13,0	86,0	4,7	0,71	63,0	102,0
АКЕА НК	24,0	92,0	5,0	0,92	62,0	118,0
АКЕА НК	35,0	89,0	4,8	0,87	61,0	109,0
АКЕА НК	46,0	83,0	4,4	0,81	59,0	106,0
кислотно-сольова	—	43,0	2,4	0,59	48,0	77,0
без обробки	—	74,0	4,0	0,43	64,0	87,0

АКЕА в невеликій кількості проявляє пластифікаційний ефект, зумовлений частковим руйнуванням і відповідним послабленням міжланцюгових водневих зв'язків при незначній дестабілізації структури колагену, що сприяє легшій дифузії комплексів ОСХ в об'єм дерми і утворенню більшої кількості поперечних хімічних зв'язків. При збільшенні концентрації АКЕА пластифікаційний ефект виявляється сильніше, що виражається в більшій дестабілізації структури колагену, яка проявляється в зниженні його температури зварювання і величини сорбції ОСХ після досягнення екстремального значення.

Суттєве підвищення температури зварювання колагену, що спостерігається в потрійній системі, зумовлено взаємодією карбоксильних груп колагену з АКЕА на початковій стадії обробки його розчином і основним сульфатом хрому, стабілізованим АКЕА, що сприяє зниженню активності комплексів хрому (III) на першій стадії стабілізації структури колагену й полегшенню дифузії в його тонку структуру комплексів АКЕА–ОСХ з подальшим проявленням на другій стадії транспливу моноетаноламіну, що взаємодіє з катіоном хрому в першій його сфері. При цьому переважають сили взаємодії між катіонами

хрому, що розташовані поряд, та іонізованими карбоксильними групами колагену над силами взаємодії між цими ж білковими групами і вільним АКЕА. Внаслідок такої конкурентної взаємодії карбоксильні групи колагену входять у ближню сферу комплексу хрому (III), відтісняючи при цьому аденду, що розміщується в трансположенні по відношенню до циклу, утвореного катіоном моноетаноламіном АКЕА.

Входженню іонізованих карбоксильних груп колагену в ближню сферу комплексів хрому і утворенню ковалентного зв'язку між ними сприяє трансвплив моноетаноламіну АКЕА. При надлишку АКЕА порівняно з оптимальною кількістю проявляється значне зниження активності ОСХ [1] внаслідок підсиленого комплексоутворювання його частинок з цим реагентом і переходу стабілізованих комплексів хрому в нейтральні зі зниженням їх хімічної активності.

Із отриманих експериментальних даних випливає, що застосування АКЕА в передстабілізаційній обробці нейтралізованої та м'якшеної після зоління голини дає можливість проводити процес стабілізації колагенової структури і формування шкіри з використанням комплексів ОСХ зниженої основності [97-99]. Вони сприяють зниженню значення рН голини до 4,2. При цьому структуроутворювач буде рівномірніше розподілятися в мікрофібрилах дерми.

Таким чином, внаслідок дослідження колоїдно-хімічних властивостей алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних і нафтонових кислот встановлено кінетичну залежність колоїдної стійкості їх водних розчинів у широкому діапазоні рН. Показано, що в інтервалі рН 4,2-5,8 існує активна взаємодія алкілкарбоксиетаноламінів з колагеном, що супроводжується незначною дестабілізацією його структури, вираженої в зниженні міцності й кількості міжланцюгових водневих зв'язків, і це проявляється в зниженні термостійкості колагену дерми. Встановлено, що досліджені алкілкарбоксиетаноламіни мають добре виражену поверхневу активність, яка сприяє легкій їх дифузії в тонку структуру обводненого колагену і переведенні його в менш активний стан щодо основного сульфату хрому.

Встановлено, що алкілкарбоксиетаноламіни аліфатичних і нафтонових кислот активно взаємодіють у розчинах зі сполуками хрому і це виражається в екстремальній залежності оптичної густини та рН середовища від мольних співвідношень компонентів. Взаємодії, що при цьому спостерігаються, пояснюються утворенням циклічних структур з участю гідроксильних та іонізованих карбоксильних груп алкілкарбоксиетаноламінів, міцність яких у разі нафтонових кислот підвищена. Встановлено екстремальний характер низки показників, що визначають перетворення голини колагену в структурований стан. Стабілізаційні

ефекти, що при цьому спостерігаються, зумовлені, з одного боку, тимчасовим блокуванням іонізованих карбоксильних груп колагену алкілкарбоксиетаноламінами, а, з іншого – полегшенням дифузії комплексних сполук основного сульфату хрому у волокнисту структуру дерми. На другій стадії взаємодії внаслідок руйнування іонних зв'язків аліфатичних чи нафтових кислот з аміногрупою моноетаноламіну, виділенням відповідного кислотного залишку зі сфери комплексів та стабілізації катіоном моноетаноламіном комплексів хрому (III) утворюються ковалентні зв'язки з іонізованими карбоксильними групами колагену, що і формує пористу структуру шкіри та шкірної тканини хутра.

2.3 Розробка ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій формування шкіри та хутра

Технології, що передбачають застосування відносно шкідливих хімічних матеріалів, повинні постійно замінюватись сучасними, у яких з метою досягнення екологічної безпеки ефективно використовується їх оптимальна кількість. При цьому шкідливість відпрацьованих розчинів суттєво зменшується чи взагалі її немає для навколишнього середовища після скидання у міську каналізацію та відкрите водоймище [100]. Разом з тим розробки сучасних технологій спрямовані на об'єднання окремих технологічних процесів, що сприяє зменшенню витрати матеріалів та підвищенню ефективності їх використання (у тому числі води) та навантаження на технологічне обладнання. Крім того, нові технології повинні забезпечувати зниження собівартості продукції, що сприятиме зростанню конкурентоспроможності шкіри та хутра на внутрішньому і зовнішньому ринках.

Порушена проблема частково вирішується розробкою конкурентоспроможних технологій переробки шкіряної та хутрової сировини з використанням найпоширенішого хромового дубителя для отримання, в першу чергу, еластичних шкір для верху взуття та хутрового матеріалу, що користуються широким попитом. У зв'язку з цим розроблені технології орієнтовані, в основному, на виготовлення шкір для верху взуття з великої сировини та хутрової продукції з поширеної сировини домашніх тварин. Причому використана сировина характеризується значною відмінністю структури в різних топографічних ділянках і вимагає підвищених витрат для отримання якісної та конкурентоспроможної продукції. При цьому розробки технологій проводились з використанням однакових хімічних матеріалів для обробки шкіряного та хутрового матеріалу з урахуванням особливостей його білкового складу та структури.

2.3.1 Аніонно-катіонне дублення голини

Експериментальними дослідженнями встановлено прискорення процесу дублення при використанні алкілкарбоксиетаноламінів для попередньої обробки двоєної голини при безпикельному способі дублення [98, 99]. Одночасно показана перспективність використання діетилен- і діпропіленгліколевого естерів нафтових і аліфатичних кислот в процесі жирування [101-104], яке дає можливість отримувати високоякісні еластичні шкіри. Жирувальні композиції, що використовуються, містять дефіцитний сульфований риб'ячий жир і тому в подальших дослідженнях такий жир було замінено [105-110] алкілкарбоксиетаноламінами та синтетичним продуктом сульфування діпропіленгліколевого естеру.

2.3.1.1 Ресурсозбережна технологія дублення двоєної голини

Раніше було розроблено й оптимізовано технологію безпикельного дублення голини [111-116] з використанням основного сульфату хрому в розчиненому вигляді катіонної форми [117-121] і водорозчинних продуктів переробки нафти, якими є АКЕА. В основі цієї технології лежить процес взаємодії колагену з комплексами хрому (III) катіонної форми.

Взаємодія іонізованих карбоксильних груп колагену з катіонними ГСХК відбувається з одночасним їх сполученням за реакцією солеутворення між катіоном діядерного комплексу хрому (III) та іонізованими карбоксильними групами білка [122]. При розташуванні двох іонізованих карбоксильних груп у тріадах поліпептидних ланцюгів сусідніх макромолекул можлива також їх взаємодія за участю двох діядерних комплексів хрому (III) з утворенням подвійних просторових зв'язків. На другій стадії дублення при підвищенні основності технологічного розчину відбувається об'єднання діядерних комплексів у тетраядерні. Такий механізм взаємодії підтверджується підвищенням термостійкості напівфабрикату при його нейтралізації.

Таким чином, колаген взаємодіє з основним сульфатом хрому за принципом ступеневого входження його іонізованих карбоксильних груп у внутрішню сферу комплексів гідроксосульфатохрому. При цьому на першій стадії іонізовані карбоксильні групи колагену, насамперед, входять у ближню сферу діядерних комплексів, які, в основному, існують на цій стадії хромового дублення. При підвищенні основності на другій стадії дублення відбувається взаємодія його карбоксильних груп, що розташовані на більших відстанях одна від одної з подальшим підвищенням температури зварювання. Внаслідок цього стає неминучим

перетворення комплексів хрому (III) з лінійних діядерних у поліадерні об'ємні структури з додатковим утворенням між ними гідроксо зв'язків.

Технологія аніонно-катіонного дублення голини базується на здатності сульфат-іону ГСХК мігрувати у зовнішню сферу комплексів хрому (III) при розчиненні ОСХ в імобілізованому голиною технологічному розчині [123]. Технологія передбачає попередню обробку голини розчином АКЕА, який завдяки високій поверхневій активності легко дифундує в міжструктурні проміжки дерми, тимчасово блокує карбоксильні групи колагену, що в свою чергу прискорює дифузію комплексів хрому. Цьому також сприяє взаємодія комплексів ОСХ з АКЕА, які не провзаємодіяли з колагеном. На початку дублення аквагрупи внутрішньої сфери ГСХК поступаються місцем АКЕА.

У процесі аніонно-катіонного дублення комплексоутворення відбувається внаслідок часткового заміщення стабілізуючим агентом, яким є АКЕА, рухливіших сульфат-іонів. Це сприяє прискоренню процесу дублення внаслідок активнішої взаємодії стабілізованих діядерних комплексів хрому з іонізованими карбоксильними групами колагену, які заміщуватимуть рухливіші аденди внутрішньої сфери ГСХК.

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано технологію безпикельного дублення [124], за якою двоєна голина на товщину 2,4-2,8 мм обробляється емульсією АКЕА. При цьому додається хлорид натрію в кількості 2,5 % маси голини з метою запобігання появі бубняви при використанні хромового дубителя низької основності. Емульсійна обробка проводиться при $PK=0,2$ і початковій температурі 18-20 °C та постійному обертанні барабана протягом 0,5 год. з частотою 8-9 хв⁻¹. Дублення виконується на відпрацьованому технологічному розчині з використанням відповідної кількості ОСХ при кінцевій температурі 28-30 °C.

При розробці технології безпикельного дублення двоєної голини використано симплексно-послідовний метод з центральною початковою орієнтацією симплекса [97]. На основі наукових розробок отримано результати застосування АКЕА у процесі дублення голини, які вперше показали можливість значної економії хімічних матеріалів. При цьому витрата основного сульфату хрому зменшується порівняно з попередньо розробленою технологією [112, 113, 124] на 45 % і алкілкарбоксиетаноламіну відповідно нафтонових чи аліфатичних кислот у два та три рази.

Для виявлення ефективності розробленої технології аніонно-катіонного дублення двоєної голини перед іншими її порівняно з раніше розробленою, але удосконаленою технологією безпикельного дублення голини (базовою) і раніше існуючою у виробництві шкір для верху взуття

(табл. 2.6). Аналіз даних табл. 2.6 показує, що завдяки використанню АКЕА і ОСХ аніонної форми отриманий за розробленою технологією напівфабрикат має більший вихід об'єму та площі, достатню гідротермічну стійкість при суттєво меншій витраті сполук хрому (III) і високому ступені їх поглинання порівняно з раніше існуючою технологією.

Таблиця 2.6 – Основні технологічні показники процесу дублення двоєної голини

Показник	Технологія				
	дослідна		базова		раніше існуюча
	1	2	1	2	
Витрата, % маси голини: води	20	20	50	50	70
АКЕА	0,4	0,6	0,7	1,5	—
хлориду натрію	2,5	2,5	—	—	6,0
кислоти мурашиної 85 %	—	—	—	—	0,3
– сірчаної 100 %	—	—	—	—	0,7
ОСХ, % Cr_2O_3	1,1	1,1	1,7	1,7	2,0
Поглинання ОСХ голиною, % Cr_2O_3 початкової кількості	99,7	99,0	94,0	95,0	75,8
Температура зварювання, °C	106	107	109	107	105
Об'ємний вихід, см ³ /100 г	256	259	231	234	207
Вихід площі, % площі голини	91,7	91,3	89,8	89,5	87,0

Примітка. Варіанти технологій з використанням АКЕА: 1 – реагент АКЕА НК, 2 – АКЕА АК

Таким чином, встановлено, що розроблена технологія безпикельного дублення двоєної голини завдяки використанню основного сульфату хрому аніонної форми і АКЕА дає можливість знизити витрати води, хлориду натрію і хромового дубителя відповідно в 3,5, 2,4 і 1,8 рази, скоротити тривалість технологічного процесу більш як у 4 рази порівняно з раніше існуючою типовою технологією. При цьому поглинання оксиду хрому (III) збільшується на 30 %, а вихід площі хромового напівфабрикату на 4,3 %.

2.3.1.2 Дублення недвоєної голини

У зв'язку з попитом на недвоєний напівфабрикат Wet-blue з метою отримання з нього шкіряних матеріалів різних товщин виникає об'єктивна потреба розробки нових ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій. Великою мірою це зумовлено неоднорідністю

структури при обробці сировини різної товщини, відповідно тривалістю і трудоємністю дублення.

Розроблена технологія дублення недвоєної голини з високим ступенем поглинання екологічно шкідливого Cr_2O_3 передбачає використання голини зі шкур ВРХ товщиною понад 3,2 мм, отриманої за діючою технологією АТ «Чинбар». Зразки недвоєної голини після міздріння, знезолювання і м'якшення обробляються розчином хлориду натрію концентрацією 250 г/дм^3 з розрахунку 4 % солі від маси голини протягом 10 хв. у барабані при температурі 24-25 °С і обертанні з швидкістю 10 хв^{-1} . Потім заливаються мурашина і сірчана кислоти з розрахунку відповідно на 85 % в кількості 0,25 і 100 % – 0,5 % маси голини, розбавлені водою в співвідношенні 1/10, з інтервалом 10 хв. Після пропеклювання зовнішніх шарів зрізу голини не менш як 60 % її товщини вміст кислот у перерахунку на сірчану у відпрацьованому пікельному розчині становить не більш як $0,2 \text{ г/дм}^3$, а її питома густина – не менш як $1,035 \text{ кг/м}^3$.

Відпрацьований кислотно-сольовий розчин зливається і для підвищення рівномірності розподілу комплексів хрому (III) в товщі дерми поряд з пікелюванням використовується АКЕА чи електролітостійка емульсія ДПГЕС з метою блокування іонізованих карбоксильних груп колагену, що містяться на поверхні мікрофібрил, а потім дозується ОСХ відповідної основності. При повному її профарбуванні в барабан додається оксид магнію в два прийоми з інтервалом 0,5 год. У кінці дублення визначається T_{36} , при цьому рН відпрацьованого технологічного розчину становить 3,9-4,2. Тривалість процесів пікелювання і дублення становить 9-11 год.

Режим дублення недвоєної голини оптимізовано за ЦКРП другого порядку [124, 125] за факторами: витрата ОСХ в розрахунку на Cr_2O_3 і електролітостійкої емульсії ДПГЕС відповідно X_1 і X_3 , % маси голини, та основність ОСХ – X_2 , %. При цьому на основі попередніх експериментів значення X_1 , X_2 , X_3 змінюються на двох рівнях з відповідним інтервалом: 0.3, 8.0, 0.3 і положенням центра плану в точці факторного простору – 1,2; 34,0; 0,5.

Вихідними змінними були поглинання комплексів хрому (III) голиною при дубленні – y_1 , % Cr_2O_3 початкової кількості; температуру зварювання – y_2 , °С; об'ємний вихід напівфабрикату – y_3 , $\text{см}^3/100 \text{ г}$ голинної речовини; зменшення площі дубленого та висушеного Wet-blue відносно площі голини – y_4 , %.

Найкращими значеннями вихідних змінних за багатокритеріальною оптимізацією прийнято відповідно для y_1 - y_4 такі дані: ОСХ – 99,3 %

Cr_2O_3 , 106 °C, 240 см³/100 г, -3,7 %. Аналогічно найгірші значення дорівнюють: 98,0, 103, 229, -7,4 у тих же одиницях. Пошук компромісної точки проведено з урахуванням обмежень у кодованій формі для всіх факторів: $-1 \leq x_i \leq +1$, $i = 1, 2, 3$ чи в натуральних величинах: X_1 розміщується в інтервалі 0,9-1,5 % Cr_2O_3 , X_2 – 26,0-42,0 %, X_3 – 0,2-0,8 %.

Отримано таке розміщення точки оптимуму у факторному просторі: $X_1 = 1,2$ % Cr_2O_3 , $X_2 = 34,17$ %, $X_3 = 0,68$ % ДПГЕС. Значення вихідних змінних, розраховані в точці оптимуму мають такі значення: $y_1 = 99,27$ % Cr_2O_3 , $y_2 = 106,6$ °C, $y_3 = 239,6$ см³/100 г, $y_4 = -4,05$ %.

Таким чином, розроблена маловідхідна технологія дублення недвоєної голини з використанням основного сульфату хрому дає можливість зменшити його витрату порівняно з діючою технологією на 45 % при зменшенні витрати води в 5 разів, кислоти в 2 рази і маси сполук хрому у відпрацьованих розчинах більш як у 30 разів при значному збільшенні ефективності його використання і скороченні на 40-60 % тривалості процесу. Застосування математичного планування експерименту з метою дослідження процесу дублення голини, багатокритеріальної оптимізації та побудова компромісної ділянки дає можливість визначати практичні інтервали варіювання суттєвих технологічних параметрів і отримувати напівфабрикат Wet-blue зі збільшеним виходом об'єму і площі щодо голини з температурою зварювання, яка відповідає вимогам стандарту.

2.3.2 Дублення–жирування хутрових шкур

Особливістю технологій переробки хутрових шкур порівняно з технологіями отримання різних видів шкір є використання значного питомого об'єму розчинів, зменшення яких обмежується специфікою структури окремих видів хутрової сировини (насамперед наявністю волосяного покриву) та об'єктивними технологічними особливостями її обробки. Це вимагає розробки різноманітних технологій для окремих видів шкур з урахуванням їх властивостей та призначення. Основним недоробком ряду технологій, які використовуються для вичинки найпоширеніших видів шкур, таких як овчина та шкурки кроля, є велика витрата сполук хрому. Це ж стосується і процесу додублювання для отримання підвищеної гідротермічної стійкості шкірної тканини хутрових шкур з метою їх підготовки до фарбування кислотними барвниками, що ускладнює технологічний процес і дуже забруднює природне середовище.

2.3.2.1 Маловідхідна технологія дублення–жирування хутрових овчин

Раніше було розроблено багатокомпонентну жирувальну композицію для використання в суміщеному процесі пікелювання–дублення–жирування хутрових шкур [126-128, 105, 107, 129, 130]. Розроблена композиція, крім основного інгредієнта – естеру, містить додаткові інгредієнти, у тому числі неіоногенну ПАР. Як показали дослідження [131-135], ПАР неіоногенна в 4,5-2,5 рази перевищує вплив на видовження повне при напруженні 4,9 МПа та межу міцності при розтягуванні порівняно з жировими компонентами – індустріальним маслом І-12А і алкільними нессульфованими естерами. У зв'язку з цим на основі теоретичних досліджень проведено подальші дослідження суміщеного процесу пікелювання–дублення–жирування для детальнішого вивчення впливу інгредієнтів жирувальної композиції на основі естеру при витраті 7 г/дм² на її поглинання хутровими шкурами кроля – y_1 , %, що мають щільнішу шкірну тканину порівняно з овчинами, а також на пластичність шкірної тканини, яка оцінюється видовженням при напруженні 4,9 МПа – y_2 , %, та питому масу шкірної тканини вичищеного кроля товщиною в прісно-сухому стані 1,20-1,25 мм – y_3 , кг/м³. При цьому накладено обмеження на вміст інгредієнтів у жирувальній композиції, мас. %: індустріального масла І-12А x_1 – 0-50, діетиленгліколевого естеру x_2 – 40-94, ПАР неіоногенного x_3 – 6-10.

Встановлено [136-140], що композиція діетиленгліколевого естеру без додавання індустріального масла І-12А ефективніше поглинається в процесі жирування хутрових шкур і рівномірніше розподіляється в структурі шкірної тканини, при цьому підсилюється її формування в процесі дублення та зростає пластичність. Використання розробленої композиції з оптимальним вмістом ПАР дає можливість збільшити видовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа та зменшити її питому масу.

З метою розширення асортименту нових жирувальних матеріалів та вивчення особливостей їх використання в процесі пікелювання–дублення–жирування разом з технологічними властивостями емульсії діетаноламінового естеру досліджено також властивості емульсій ДПГЕ та ДПГЕС, які є активними жирувальними матеріалами, але вміст жиру у волосяному покриві при використанні їх емульсій порівняно з емульсією індустріального масла І-12А зменшується в 2,5-3,3 рази. Крім того, в процесі фарбування хутрових шкур методом занурювання та хімічного чищення хутрових виробів в органічних розчинниках видаляється велика кількість жирових речовин

із товщі шкірної тканини, що призводить до втрати її пластичності, м'якості, наповненості, виникнення сухості й усадки виробів.

Використання досліджених діетилен- та діпропіленгліколевих естерів для жирування шкірної тканини хутрових овчин після знежирювання дає можливість не тільки відновити її фізико-механічні показники, а й зміцнити структуру при зменшенні в 2,5 рази витрати жирових речовин. Цей ефект підсилюється при використанні сульфованого діпропіленгліколевого естеру, який уможлиблює підвищення не тільки межі міцності при розтягуванні шкірної тканини на 40-50 %, а й її еластичність і, відповідно, запобігти сухості та усадці шкірної тканини хутрових шкур, особливо тих, які мають схильність до розтріскування лицьового шару, тому емульсії досліджених естерів рекомендуються для подальшого дослідження в суміщених процесах пікелювання–дублення–жирування хутрової сировини.

Для вдосконалення ресурсоенергозбережної технології дублення–жирування овчини хутрової замість багатокомпонентних жирових композицій використано електролітостійкий сульфований діпропіленгліколевий естер [138]. У розробленому способі дублення–жирування сполуки хрому (III) використані в аніонній початковій формі.

Оскільки кислотнo-сольова обробка готує структуру хутрової овчини до дублення, розпушуючи її, і в подальшому впливає на основність ОСХ, то ці параметри зафіксуються на рівні технологічних вимог. Основними параметрами досліджуваного процесу прийнято концентрації хлориду натрію, суміші органічної та мінеральної кислот, хромового дубителя з початковою основністю 35-40 %, жирової речовини в емульсії при постійному РК та рН середовища. У процесі розробки такої технології використано математичне моделювання досліджуваного процесу і багатокритеріальну оптимізацію [140].

Факторами, що суттєво впливають на процес дублення–жирування, прийнято концентрації хромового дубителя зазначеної початкової основності – X_1 , г/дм³ Cr_2O_3 і ДПГАС – X_2 , г/дм³ ЖР, а також рН середовища на другій стадії дублення – X_3 , оскільки його значення суттєво впливає на фізико-механічні властивості хутрової овчини.

На основі попередніх досліджень емульсійного жирування гліколевыми естерами в процесі пікелювання–дублення встановлені значення факторів X_1 , X_2 , X_3 на двох рівнях з відповідним інтервалом 0,5, 1,0, 0,25, а центр плану розташувати в факторному просторі з координатами 1,0, 4,0, 3,5. Потреба зниження початкової концентрації ОСХ і ДПГЕС в технології, що розробляється, зумовлена неповним поглинанням реагентів при використанні типової технології, коли у

відпрацьованому технологічному розчині залишається понад 50 % Cr_2O_3 і близько 60 % жирів.

За вихідні змінні прийнято: температуру зварювання напівфабрикату – y_1 , °C; концентрацію у відпрацьованому технологічному розчині відповідно ОСХ і ДПГЕС – y_2 , г/дм³ Cr_2O_3 і y_3 , г/дм³ ЖР; межу міцності при розтягуванні – y_4 , МПа та видовження повне при напруженості 4,9 МПа – y_5 , %.

Завдяки прискореному втричі та ефективнішому поглинанню з відпрацюванням понад 96,0 % дигліколеві естери змішаних аліфатичних і нафтонових кислот доцільно використовувати в процесі дублення–жирування хутрових овчин, при цьому їх початкова концентрація може бути зниженою вдвічі порівняно з традиційною технологією, що передбачає використання емульсії індустріального масла І-12А.

Оптимальна ділянка технологічного процесу міститься в точці з координатами: $X_1 = 1,01$ г/дм³, $X_2 = 3,91$ г/дм³ і $X_3 = 3,55$, а вихідні змінні мають такі значення: $y_1 = 75,8$ °C, $y_2 = 0,064$ г/дм³, $y_3 = 0,041$ г/дм³, $y_4 = 14,5$ МПа, $y_5 = 43,0$ %.

Таким чином, розроблено маловідхідну, екологічно безпечну технологію дублення–жирування хутрових овчин з використанням сульфованого діпропіленгліколевого естеру, яка внаслідок застосування аніонної початкової форми комплексів хрому (III) і вищої порівняно з індустріальним маслом І-12А дисперсності частинок емульсії дає можливість порівняно з діючою технологією зменшити витрату хромового дубителя на 33 %, а жирових речовин у 2,5 рази без використання поверхнево-активної речовини і скипидару. При цьому вироблені овчини відповідають Державному стандарту і досягається практично повне поглинання хромового дубителя та жирових речовин із технологічного розчину.

2.3.2.2 Дублення–жирування хутрового кроля

Результати розробки маловідхідної технології дублення–жирування хутрової овчини [129, 130] з використанням у процесі дублення діпропіленгліколевого сульфованого естеру сприяли розробці технології аніонно-катіонного дублення хутрової сировини зі щільною структурою – шкурок кроля, технологія обробки яких передбачає зміну концентрації хімічних реагентів у широких межах, залежно від товщини шкірної тканини [140-146]. Використання в технології обробки шкурок кроля емульсії жирових матеріалів з активними групами і зміна режиму перетворення аніонного ОСХ в розчинний стан дає можливість суттєво

скоротити витрату реагентів і тривалість обробки за розробленою маловідхідною технологією. При цьому шкурки кроля товщиною шкірної тканини до 0,7 мм обробляються за суміщеним варіантом пікелювання–дублення–жирування без використання алюмінієвокалієвого галуну.

Електролітостійка жирова емульсія ДПГЕС додається на кислотнo-сольовий розчин через 1 год. від початку пікелювання. Тіосульфат натрію додається відповідно до вимог типової технології залежно від товщини шкірної тканини, мм: до 0,5 – через 4 год., 0,5-0,7 – 8 год. від початку пікелювання, а через 1 год. одноразово додається в технологічний розчин ОСХ. Через 2 год. після додавання хромового дубителя при повному профарбуванні шкірної тканини в ділянці огузка рН технологічної рідини коригується невеликими порціями розчину бікарбонату натрію до значення 3,6-3,8 і дублення триває ще 2 год. до температури зварювання шкірної тканини, що дорівнює технологічним вимогам (58-60 °С). Режим перемішування технологічного розчину відповідає вимогам типової технології.

Для шкурок товщиною більш, як 0,7 мм пікелювання проводиться відповідно до типової технології під час другого відмочування з подальшим пролежуванням протягом 80-90 год., розтрушуванням, розбиванням та струганням. Дублення проводиться за наявності 7 г/дм³ електролітостійкої жирової емульсії, інгредієнтами якої крім діпропіленгліколевого сульфованого естеру, може бути емульсія суміші естерів сульфованого і нессульфованого в співвідношенні 3/2. На початку процесу разом з хлоридом натрію додається тіосульфат натрію і жирувальна емульсія. Через 2 год. після завантажування шкур додається ОСХ. Через 5 год. від початку процесу після повного профарбування підвищується основність сполук хрому невеликими порціями 5 % водного розчину карбонату натрію (0,3-0,4 г/дм³) до рН 3,7-3,9. Через 2-3 год. після коригування рН жирувально-дубильного розчину перевіряється T_{38} , яка має відповідати технологічним вимогам.

При дубленні–жируванні шкурок кроля з товщиною шкірної тканини 1,24 мм за дослідною технологією, розробленою для хутрових овчин, навіть при скороченні технологічного часу дублення–жирування вдвічі порівняно з типовою технологією отримано шкірну тканину з температурою зварювання (після пролежування шкурок кроля протягом 12 год.) на 8 °С вищою порівняно з контрольним варіантом технології.

Використання дубителя хромового в аніонній початковій формі з додаванням емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру чи його суміші з діпропіленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 уможливорює ефективніше використовувати сполуки хрому (III) порівняно

з типовою технологією внаслідок вищої дифузійної здатності з подальшою активною взаємодією з карбоксильними групами колагену. При дубленні зразків кроля однієї товщини шкірної тканини (1,24 мм) згідно з технологією дослідною і типовою концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованих розчинах у першому разі втричі менше при меншій початковій витраті дубителя, а температура зварювання після пролежування на 9 °С вища навіть при меншому вмісті Cr_2O_3 в шкірній тканині. Показники межі міцності при розтягуванні ремінців шкірної тканини шкурок в обох випадках практично не відрізняються і відповідають вимогам стандарту.

Таким чином, використання емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру та його суміші з діетиленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 та аніонної початкової форми дубителя хромового дає можливість скоротити вдвічі тривалість процесу дублення, на 25-37 % зменшити початкову концентрацію сполук хрому в технологічних розчинах без використання сполук алюмінію та поверхнево-активної неіоногенної речовини чи вдвічі по відношенню до варіанту типової технології, який передбачає використання дубителя хромового двох основностей (5,0 і 35-40 %), зменшити вдвічі-втричі навантаження на навколишнє середовище внаслідок значного зменшення вмісту оксиду хрому (III) в стічних водах. Завдяки низці переваг розроблених маловідхідних технологій дублення–жирування хутрових овчин і шкурок кроля вони можуть бути перспективними для обробки інших видів хутрової сировини.

2.3.2.3 Отримання хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю

Потреба отримання хутрових шкур підвищеної гідротермічної стійкості викликана умовами їх фарбування кислотними барвниками, які при порівняно простому та екологічно чистішому методі фарбування на практиці дають можливість отримувати яскравіші, світлостійкіші з насиченим забарвленням широкої гами кольорів і відтінків порівняно з фарбуванням окислювальними напівпродуктами, але в цьому разі процес фарбування проводиться при вищих температурах (55-65 °С). Для підвищення гідротермічної стійкості шкірної тканини хутрових шкур типова технологія передбачає проведення додаткового процесу – додублювання напівфабрикату. Так, хутрові овчини додублюються після віджимання, а шкури кроля – після отримання вичиненого напівфабрикату відповідно при РК 8 і 15 з витратою, г/дм³: ОСХ – 3,5 і

3,0 Cr_2O_3 , хлориду натрію – 40,0 і 20,0, карбонату натрію – до 0,5 і ПАР неіоногенного – 0,5.

Після фарбування напівфабрикату проводиться дво-триразове промивання, причому перше промивання – з використанням ПАР неіоногенної в кількості 1,0-2,0 г/дм³ (залежно від кольору). Фарбування закінчується солінням-жируванням з витратою, г/дм³: емульсії індустриального масла І-12А – 11,0, хлориду натрію – 20,0 і скипидару – 0,5. З метою зменшення витрат хімічних матеріалів, досягнення вищого їх поглинання і скорочення тривалості технологічного процесу розроблено технологію отримання шкірної тканини хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю безносередньо в процесі дублення.

За розробленою технологією [147, 148] напівтонкорунні овчини в процесі комбінованого пікелювання–жирування обробляються замість емульсії індустриального масла І-12А концентрацією 11 г/дм³ за типовою технологією за наявності скипидару, емульсією ДПГЕС чи ДПГЕ з відповідною витратою 5,0 чи 5,5 г/дм³, яка має диспергуючі властивості щодо природних жирових речовин, які залишаються в шкірній тканині. У подальшому дубленні в технологічний розчин додається АКЕА в кількості 0,5-1,0 г/дм³ для НК чи 1,0-2,0 г/дм³ для АК, а через 30 хв. – розрахована кількість ОСХ основністю 30-40 %. Після 1 год. обробки в робочий розчин додається тіосульфат натрію, як і в типовій технології в кількості 2 г/дм³, а через 1,5-2,0 год., після наскрізного профарбування щільної ділянки шкірної тканини, якою є огузок, додається невеликими порціями 5 % водний розчин карбонату натрію до рН 3,8. Через 1 год. дублення після додавання карбонату натрію гідротермічна стійкість шкірної тканини досягає технологічних вимог (90 °С).

Аналогічним чином обробляються шкури кроля, але в зв'язку зі значним коливанням товщини їх шкірної тканини тривалість процесу дублення змінюється відповідно до груп шкурок, рекомендованих типовою технологією. У зв'язку з цим розробка технології дублення шкурок кроля з підвищеною гідротермічною стійкістю шкірної тканини проводилась без її стругання після кислотно-сольової обробки. На відміну від технології дублення хутрових овчин обробка шкурок кроля суттєво залежить від тривалості пікелювання для різної товщини їх шкірної тканини, яке проводиться відповідно з типовою технологією. Після заданої тривалості технологічного пролежування і розбивання шкурок кроля їх обробляли при витраті 40 г/дм³ хлориду натрію. Витрата тіосульфату натрію збільшується до 4 і 6 г/дм³ відповідно для товщин до 0,7 мм і більше, а розчином карбонату натрію, як і передбачено типовою

технологією, рН доводиться до 3,9. Емульсія ДПГЕС чи ДПГЕ витрачається в кількості 7 г/дм³ замість емульсії індустріального масла I-12A чи однієї з жирових емульсій, що отримуються із імпортованих матеріалів Grassan A, Chromopol UFW фірми «Trumpler» (Німеччина), взятої відповідно в кількості 16,5 чи 10 г/дм³.

Гідротермічна стійкість шкірної тканини шкурок кроля товщиною в сировині 1,15-1,20 мм зростає зі збільшенням концентрації ОСХ, але непропорційно його вмісту в технологічному розчині. Так, початкові концентрації ОСХ в кількості 2,5 і 2,9 г/дм³ Cr₂O₃ дають можливість отримати одну й ту ж гідротермічну стійкість шкірної тканини через 12 год. після дублення – 93 °С, що пов'язано з різною початковою основністю комплексів хрому (III), яка відповідає 35 і 42 %. При цьому зростає вміст Cr₂O₃ у відпрацьованому розчині. Це зумовлено деяким стеричним ускладненням при дифузії комплексів хрому (III) в щільну структуру шкірної тканини кроля. Очевидно, розмір стабілізованих АКЕА комплексів хрому (III) вже при основності 42 % є таким, що ускладнює їх розташування між макромолекулами колагену в товщі шкірної тканини.

Зниження початкової концентрації ОСХ основністю 27 % в дубильному розчині до 2,1 г/дм³ Cr₂O₃ унеможливорює досягнення потрібної гідротермічної стійкості. Підвищення ж концентрації ОСХ до 2,3 г/дм³ Cr₂O₃ і основності до 30 % дає можливість отримати шкірну тканину кроля з потрібною гідротермічною стійкістю тільки через 12 год. пролежування після дублення. Концентрація ОСХ 2,5 г/дм³ Cr₂O₃ і вище при основності 35 % дозволяє досягти бажаного результату, але при цьому ефективність використання хромового дубителя зменшується, на що вказує зростання його концентрації у відпрацьованому розчині та вмісту Cr₂O₃ в шкірній тканині (понад 3 %), що не передбачено Державним стандартом.

Напівтонкорунна хутрова овчина, з меншою щільністю структури шкірної тканини при більшій товщині (1,75-1,85 мм) здатна активніше сорбувати хромові комплекси, що виражається в досягненні нею достатньої гідротермічної стійкості при початковій концентрації ОСХ в технологічному розчині 2,5 г/дм³ Cr₂O₃.

Отже, за розробленою технологією при суттєвому скороченні витрат хімічних матеріалів і тривалості процесу дублення отримано шкури кроля хутрового, що мають гідротермічну стійкість шкірної тканини, достатню для їх фарбування кислотними барвниками.

Поряд з гідротермічною стійкістю важливий вплив на фізико-механічні властивості шкірної тканини справляє хімічна природа жирових речовин [92]. Використання ДПГЕС у процесі

пикелювання–жирування, який має високу сорбційну здатність, сприяє зростанню вмісту жирових речовин у шкірній тканині до верхньої межі (20 г/дм^3), передбаченої стандартом. У разі використання хімічно інертного індустриального масла І-12А, що передбачено типовими технологією, яке слабо утримується в шкірній тканині і в процесі додублювання, як показують наведені дані, легко десорбується і виділяється в технологічний розчин, а тому спостерігається зменшення вмісту незв'язаних жирових речовин у шкірній тканині на 38,0 %.

Характер взаємодії використаних жирувальних речовин з шкірною тканиною [94] впливає на зростання межі її міцності при розтягуванні та видовження повного при 4,9 МПа відповідно на 19,0-25,0 та 19,0-33,0 %. При цьому видовження повне при 4,9 МПа хутрових овчин перевищує цей показник для шкірної тканини кроля більш як на 20 %. У цьому разі при одноетапному дубленні отримуються міцніші та пластичніші хутрові шкури порівняно з двоетапним процесом при використанні емульсії індустриального масла І-12А. Поряд з цим досягається зростання виходу площі хутрових шкур, що пояснюється рівномірним розподілом жирових речовин у структурі та зменшенням її агломерації в процесі видалення вологи із товщі шкірної тканини. АКЕА, що вводиться в процесі дублення, частково екранує активні центри колагену та стабілізує діядерні комплекси хрому (III) [113], сприяючи оптимальному структуруванню шкірної тканини в процесі аніонно-катіонного дублення.

Таким чином, розроблена одноетапна ресурсоенергозбережна технологія дублення та жирування хутрових шкур з використанням хромового дубителя аніонного початкового типу та алкілкарбокситаноламінів як стабілізаторів основного сульфату хрому і процесу дублення та пластифікаторів шкірної тканини, а також діпропіленгліколевих естерів як пластифікаційно-жирувальних реагентів, характеризується значним зменшенням витрат хімічних матеріалів, зокрема, виключенням із технологічного процесу алюмінієвокалієвого галуноу і скороченням витрат основного сульфату хрому та жирувальних речовин відповідно в 1,8 і більш як удвічі при скороченні майже втричі тривалості процесу порівняно з типовою технологією двоетапного дублення–жирування. Хутрові шкури, отримані за розробленою технологією при витраті ОСХ $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$, мають на 7,8-8,7 % більший вихід площі порівняно з типовою технологією, відповідають технологічним вимогам щодо гідротермічної стійкості для фарбування кислотними барвниками і вимогам відповідних стандартів за показниками міцності та пластичності.

2.3.2.4 Жирування–фарбування напівфабрикату хромового дублення

Для підвищення ефективності існуючих та розробки нових жирувально-фарбувальних процесів виробництва шкіряних та хутрових матеріалів з метою отримання конкурентоспроможної продукції однією з основних умов є застосування нових хімічних матеріалів [149-154]. При цьому бажано, щоб ці матеріали порівняно з використовуваними зменшували екологічне навантаження на навколишнє середовище. Використання в покривному фарбуванні шкір для верху взуття АКЕА [154-165] суттєво підвищує адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри та його стійкість до мокрого тертя і багаторазового вигинання у разі попереднього ґрунтування шліфованого напівфабрикату [160, 166, 167]. Формуванню тонкої покривної плівки на шкірі часто перешкоджає нерівномірне забарвлення поверхні напівфабрикату з проявом сірості при фарбуванні в темні кольори внаслідок зміни його спектральних характеристик під впливом матеріалів, що використовуються в наповнювальних і жирувальних процесах. У цьому відношенні перспективними матеріалами, що сприяють суттєвому підсиленню тону забарвлення, є сполуки титану [168-173], які активно взаємодіють як з кислотними барвниками, так і з напівфабрикатом хромового дублення.

Переробка великої сировини, що відрізняється значною неоднорідністю структури по топографічних ділянках, а також схильністю до пухкості, відмину та пухлинуватості вимагає використання додублювально-наповнювальних матеріалів, серед яких частіше за все рекомендуються синтетичні полімерні матеріали та рослинні дубителі [1, 149, 174-194]. У зв'язку з цим поставлено завдання, розробити суміщену технологію наповнювання–жирування– фарбування з використанням алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних чи нафтонових кислот та сульфатотитанілату амонію.

З метою ефективнішого використання барвників і дубильних сполук хрому та зменшення екологічного навантаження на природне середовище запропоновано замінити їх сульфатотитанілатом амонію, що зумовлено властивостями сполук перехідних металів, зокрема титану (IV), підсилювати глибину тону забарвлення азобарвниками поверхні шкіри завдяки утворенню металоорганічних комплексів [168, 195-201] з вищими оптичними показниками порівняно з використовуваним барвником. Зниження рН середовища при цьому сприяє також сорбції азобарвників на волокнистій структурі шкіри. У цьому варіанті технології [194] після обробки напівфабрикату жирувальними і наповнювальними матеріалами в барабан дозується

невеликими порціями розчин СТА в кількості 2 % концентрацією 250 г/дм³. Після 30 хв. обертання відпрацьований розчин зливається і проводиться промивання аналогічно п'ятому варіанту.

На відміну від розробленої технології жирувально-фарбувального процесу отримання шкір наскрізного профарбування з використанням СТА на завершальній стадії обробки технологія виготовлення шкір зі звичайним фарбуванням та високими фізико-хімічними показниками передбачає суттєве зменшення витрат барвника завдяки попередній його модифікації та використання після полімерно-танідного наповнювання [194] при скороченні тривалості процесу. При цьому використовується розчин аніонного барвника в співвідношенні з водою 1/20, суміщений з розчином СТА концентрацією 250 г/дм³, стабілізованим лимонною кислотою в співвідношенні 1/8 і витриманий протягом однієї години при температурі 48-52 °С. Стабілізований розчин СТА додається до розчину барвника в співвідношенні 1/2 по сухому залишку.

Оптимальність співвідношень барвника і стабілізованого СТА встановлена внаслідок вивчення залежності оптичної густини D суміші їх розчинів від молярного співвідношення при $\lambda = 670$ нм [165]. Експериментальні дані свідчать про існування двох екстремальних значень D на наведених кривих, що відповідають співвідношенням барвник/СТА 0,95 рівним 0,05 та 1/1. Суттєве підвищення оптичної густини першого екстремуму порівняно з оптичною густиною початкового розчину барвника зі зростанням вмісту ЛК/СТА і зменшенням концентрації барвника в системах зумовлено активною взаємодією стабілізованого СТА з барвником, що зумовлено дезагрегацією частинок барвника і збільшенням ефективної його концентрації в об'ємі. Наявність другого екстремуму може свідчити про подальшу дезагрегацію та утворення металоорганічних комплексів.

Підвищення оптичної густини розчинів при зростанні вмісту ЛК/СТА в розчині барвника до 40 моль % відповідає особливо значне, майже лінійне зниження рН. Необхідно зауважити, що навіть при зниженні рН розчину барвника до 2,0 його оптична густина зменшується не більш як 15 %. Це дає підстави зробити висновок про активну взаємодію СТА, стабілізованого лимонною кислотою, з аніонним барвником, внаслідок якої суттєво підвищується оптична густина суміші їх розчинів, яка в екстремальній точці при співвідношенні 1/1 зростає на 50 % по відношенню до оптичної густини початкового розчину барвника. Такий же характер залежності зберігають стабілізовані розчини барвника через 20 год., хоча їх оптична густина знижується на 16 %. Отримані

експериментальні дані дали підставу для використання розчину аніонного чорного азобарвника, стабілізованого ЛК/СТА, при мольному їх співвідношенні 1/1 у варіантах 2-4 технології комплексного жирування–фарбування.

Використання в жирувально-фарбувальній технології алкілкарбоксиетаноламіну і аніонного азобарвника, стабілізованого сульфатотитанілатом амонію, дає можливість виключити із процесу низку хімічних матеріалів зарубіжних фірм, а також сполуки хрому на завершальній стадії обробки і зменшити на 20 % витрату дорогого барвника в технології наскрізного фарбування, розробити енергозберігаючу та екологічно орієнтовану технологію комплексного оздоблювання напівфабрикату хромового дублення. Використання алкілкарбоксиетаноламіну в процесі наповнювання шкіри акриловими полімерами уможливорює суттєво підвищити адгезію покриття, товщину якого зменшено та досягнуто глибокого тону і рівномірності забарвлення поверхневих шарів шкіри завдяки введенню в жирувально-фарбувальну обробку азобарвника, попередньо стабілізованого маскованим лимонною кислотою сульфатотитанілату амонію. На відміну від технології з заключним фарбуванням і додатковим використанням сполук хрому (III) розроблено технології жирування–фарбування дають можливість виробляти еластичні шкіри зі зменшеним на 50 % вмістом сполук хрому, що гарантує повне їх зв'язування структурою напівфабрикату і отримання екологічно якісної шкіри хромового дублення.

Результати взаємодії колагену дерми з водою свідчать про досить високу гідрофільність і пористість отриманого напівфабрикату. Залежно від призначення шкіряний напівфабрикат повинен мати оптимальні співвідношення між гідрофільністю і пористістю. У зв'язку з цим стає потрібним у подальшому формувати структуру шкіри з певним співвідношенням між параметрами гідрофільності–гідрофобності. Регулювання ступеня гідрофільності відбувається завдяки блокуванню гідрофільних груп при обробці дисперсіями гідрофобних композицій. З цією метою використовують реагенти різного хімічного складу, зокрема, наповнювачі залежно від гідрофільно-гідрофобного балансу поряд з відкладанням їх переважно у великих порах ($r > 100$ нм), вони дифундують і відкладаються на мікрофібрилах колагену дерми.

При формуванні напівфабрикату Краст з гідрофобними властивостями замість імпортованих аніонактивних композицій Dolagen HFN виробництва фірми «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co» (Німеччина) [3] для хутрового велюру, шубної овчини тощо використано α -алкени C_{20} – C_{24} полімеризовані з малеїновим ангідридом (КНУТД) [202-208].

Аналіз характеру залежності повітропроникності і паропроникності (табл. 2.7) при порівнянні зразків ненаповнених, наповнених– жированих і гідрофобізованих свідчить про суттєвий вплив модифікаторів на особливості їх пористої структури. При цьому підвищення повітропроникності жированого і гідрофобізованого напівфабрикату може бути зумовлене зміною кількості й розміру мікро-, мезо- і макропор. Менші абсолютні значення повітропроникності не наповненого напівфабрикату зумовлені значною взаємодією між стінками мікро-, мезопор та їх стисканням під час зневоднювання.

Таблиця 2.7 – Сорбційно-дифузійні показники напівфабрикату Краст

Показник	Напівфабрикат Краст		
	ненаповнений	наповнений	
		жирований	гідрофобізований
Товщина, мм	1,9	2,1	2,3
Пористість, %	48,0	51,0	56,0
Об'ємний вихід, %	183,0	215,0	293,0
Паропроникність, мл/см ² ·год., з боку бахтарми	13,0	11,0	5,0
лицьового боку	4,0	3,0	1,8
Повітропроникність, мл/см ² ·год., з боку бахтарми	390,0	690,0	810,0
лицьового боку	340,0	570,0	680,0
Гігроскопічність, %	12,3	12,5	10,3
Вологовіддача, %	5,76	5,8	4,0
Водопромокання в динамічних умовах, хв.	9,0	7,0	510,0
Намокання, %, через 1 год.	66,0	81,0	4,0
24 год.	76,0	87,0	25,0

При дифузії парів води через напівфабрикат паропроникність, крім його пористості, суттєво залежить від гідрофільності структури, яка сприяє дифузії водяної пари за механізмом конденсації та подальшої десорбції молекул води. Так, у разі гідрофобізованого напівфабрикату, гідрофільність якого є суттєво меншою, при значній пористості й відзначається меншою паропроникністю (більш як удвічі) порівняно як з ненаповненим, так і з наповненим напівфабрикатом.

Суттєво менші значення паропроникності напівфабрикату з лицьового боку (понад 3,3 рази) порівняно з бахтарм'яним боком може свідчити про сорбційно-десорбційний механізм дифузії процесу паропроникності й, відповідно, зміну характеру пористої структури напівфабрикату по товщині, а саме інтегральне зростання розміру пор

від поверхні лицьового до бахтарм'яного шару. У той час як низька поверхнева гідрофільність гідрофобізованого напівфабрикату призводить практично до відсутності паропроникності з його лицьового боку. Покриття суттєво зменшує вплив пористої структури на дифузійні характеристики парів води. Так, при використанні акрилової дисперсії і нітроцелюлозної фіксації плівки водною емульсією повітропроникність як ненаповнених, так і наповнених і гідрофобізованих зразків зменшується до 1,1-5,0 мл/см²·год. залежно від товщини покриття.

Суттєвий вплив має гідрофільність структури напівфабрикату на його гігроскопічність, водопомокання і намокання після жирування і гідрофобізації. Так, гідрофобізований напівфабрикат промокає за 8,5 год. і намокає за 24 год. лише на 25 %, тоді як негідрофобізовані зразки промокають за 7 хв. і намокають на 66-81 % за 1 год. Отримані значення вологовіддачі свідчать про значну гідрофільність колагенової структури.

Отже, жирування чи гідрофобізація хромового напівфабрикату супроводжується зміною його пористості, а також суттєвою зміною гідрофільності, що визначає характер зміни сорбційно-дифузійних показників сформованої шкіри. Ці зміни найбільш проявляються у разі гідрофобізації напівфабрикату.

Отже, з голини, що сформована під час зневолошування–зоління за розробленою технологією і подальшого аніонно-катіонного дублення основним сульфатом хрому, отримується високоеластичний напівфабрикат з потрібними властивостями. За комплексом досліджених фізико-механічних властивостей отриманий матеріал має високу міцність і еластичність, що дає підстави використовувати його на шкірі для верху взуття.

Сформований напівфабрикат Краст з досить високими фізико-механічними показниками за технологією зневолошування–зоління–хромове дублення, що діє на АТ «Чинбар», дає можливість перетворювати його на шкірі для верху взуття з високими санітарно-гігієнічними характеристиками. Гідрофобізований напівфабрикат стійкий до дії води з водопомоканням 8-9 год. при високій пористості (48-53 %) і повітропроникності (680-800 мл/см²·год.) та зберігає високу міцність у гіротермічних умовах. Напівфабрикат Краст з гідрофобним ефектом використовується у виробництві шкіри Водограй, яка застосовується для виготовлення робочого і військового взуття, що експлуатується в умовах підвищеної вологості.

При гідрофобізації шкірної тканини шубної овчини та велюру [203, 209] використовується алкен-малеїнова композиція, яка наноситься методом розпилення. Завдяки гідрофільному характеру поверхні волокнистої структури шкірна тканина хутрових виробів відносно швидко поглинає вологу, при цьому погіршуються санітарно-гігієнічні,

теплозахисні та інші споживчі властивості, а також формостійкість. Такі вироби після висушування дають усадку, зростає жорсткість шкірної тканини, знижуються фізико-механічні показники.

Як свідчать отримані дані (табл. 2.8), пористість шкірної тканини шубної овчини змінюється екстремально залежно від витрати алкен-малеїнової композиції, досягаючи при цьому 74 %, що на 30 % перевищує відповідний показник шкірної тканини хутра, отриманого за типовою технологією. Отже, дослідна шубна овчина зберігає загальну (відкриту і закриту) високорозвинену пористість зі значними дифузійними і сорбційними властивостями.

Таблиця 2.8 – Фізико-хімічні показники шубної овчини

Показник	Витрата, г/дм ²						
	алкен-малеїнової композиції						емульсії масла І-12А
	0,15	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Пористість, %	59	71	74	70	66	60	57
Повітропроникність відносна, см ³ /(см ² ·год.)	78,0	110	124	98,0	70,0	48,0	53,0
	абсолютна, хв.	7,7	5,4	4,9	6,7	8,6	12,6
Всмоктування краплі води, хв.	54	90	94	90	54	53	0,5
Крайовий кут змочування, град., через хв.: 1	140	142	140	139	139	137	—
	30	119	123	130	120	—	—
Паропроникність абсолютна, мг/(см ² ·год.)	2,84	2,42	2,76	2,51	2,23	2,31	1,90
	відносна, %	49,0	41,0	47,0	42,5	37,0	40,0
Водопромокання в динамічних умовах, хв.	5,9	18	28	22	20	22	1,0
Намокання, %, через год.: 2	195	135	130	135	140	140	248
	24	240	180	160	180	180	270
Пористість, %	67	71	74	70	66	60	57

Підвищення пористості, що спостерігається після гідрофобізації, зумовлено частковим зниженням взаємодії між гідрофільними ділянками, що модифіковані молекулами гідрофобізатора, під час видалення вологи і збільшенням внаслідок цього міжструктурних відстаней. Надмірна витрата алкен-малеїнової композиції спричиняє відкладання її в порах, внаслідок чого зменшується цей показник.

Повітропроникність, що визначає відкриту пористість, також змінюється аналогічно пористості, тобто алкен-малеїнова композиція дає можливість забезпечити отримання шубної овчини з максимальним об'ємом відкритих пор.

Про високий ступінь гідрофобізації поверхні шкірної тканини, отриманої розробленим способом, можуть свідчити досить високі значення крайового кута її змочування. Характер зміни тривалості всмоктування краплі води зі збільшенням витрати алкен-малеїнової композиції можна пояснити особливістю гідрофобізації поверхні напівфабрикату. Колагенові волокна укриваються гідрофобізатором і знижується їх здатність до поглинання води внаслідок підвищеного поверхневого натягу. Зниження гідрофобних властивостей ворсової поверхні може бути зумовлена переорієнтацією молекул гідрофобізатора.

У результаті підвищення ступеня гідрофобізації ефект поглинання води шкірною тканиною овчини зменшується до витрати алкен-малеїнової композиції $0,3-0,6 \text{ г/дм}^2$, а потім залишається практично незмінним. Під час дії механічних деформацій на зразок шубної овчини тривалість водопромокання при цьому зростає до певної межі, що вказує на підвищення опору дифузії води в структуру зразка.

Характер зміни паропроникності корелює із пористістю, що відповідає механізму проходження вологи через товщу шкірної тканини зразка шубної овчини шляхом сорбції-десорбції молекул води під дією градієнта тиску. Отже, паропроникність, з одного боку, характеризує гідрофільність і особливості пористої структури шкірної тканини, а з іншого – максимальне поєднання цих показників можна розглядати як один із найважливіших експлуатаційних та санітарно-гігієнічних показників.

Гідрофобізація виявляє пластифікаційну дію алкено-малеїнової композиції на фізико-механічні властивості шкірної тканини хутра (табл. 2.9). При збільшенні концентрації гідрофобізуючої композиції спостерігається підсилюючий і орієнтаційний вплив сорбованих молекул модифікатора на структуру, що виявляється в підвищенні межі міцності та зростанні видовження, але при витраті композиції понад $0,6 \text{ г/дм}^2$ домінуючим є суттєве ослаблення міжфібрилярних взаємодій над орієнтаційним впливом, що супроводжується зниженням цих показників. При цьому відносне залишкове видовження виявляє подібну залежність.

Порівняльний аналіз фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей дослідної шубної овчини і отриманої за типовою технологією вказує на суттєву перевагу розробленої технології завдяки використанню синтезованої композиції на основі α -алкенів, полімеризованих з малеїновим ангідридом. На відміну від типової технології, що передбачає використання інертного жирувального матеріалу з поверхнево-активною неіоногенною речовиною Prevocel W-OFP-100 фірми «BASF» (Німеччина), розроблена композиція проявляє активну взаємодію з волокнами дерми, що забезпечує пластифікаційну дію на структуру і оптимальне поєднання гідрофільності колагену шкірної тканини, її пористості з наданням водовідштовхувального ефекту.

Таблиця 2.9 – Фізико-механічні показники шубної овчини

Показник	Витрата, г/дм ²							За стан- дартом
	алкен-малеїнової композиції						емульсії масла І-12А	
	0,15	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0	
Межа міцності при розриві, МПа	9,5	11,2	12,6	11,5	9,2	8,6	8,2	не < 7,8
Видовження при напруженні 4,9 МПа, %	36,0	38,0	52,0	50,0	56,0	45,0	37,0	не > 30
Видовження відносно, %, при розриві залишкове	62,0	74,0	86,0	82,0	79,0	70,0	58,0	—
	15,0	18,0	19,0	19,0	21,0	23,0	16,0	—

Отже, суттєво підвищені споживчі властивості шубної овчини дають підстави виключити формування плівкового покриття на поверхні шкірної тканини для виготовлення нагольних виробів. Використання розробленої композиції для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них, яка включає полімеризат α -алкенів з малеїновим ангідридом, дає можливість отримувати хутровий матеріал, що має на 30 % вищу пористість, в 1,5-1,8 рази більшу паропроникність і більш як у 20 разів менше водопомокання в динамічних умовах порівняно з матеріалом, отриманим за типовою технологією обробки шубної овчини. Розроблена технологія обробки шубної овчини дає можливість ефективно використовувати технологію гідрофобізації замість трудо- і матеріаломісткого напаланового покриття та експлуатувати вироби у жорстких атмосферних умовах без замаслювання поверхні.

Таким чином, зважаючи на матеріалоємність шкіряного та хутрового виробництва, скорочення витрат не тільки хімічних матеріалів і сировини, а й води має важливе значення для розвитку технології в цілому та поліпшення екологічних показників. Використання в практичній роботі теоретичних розробок механізму стабілізації мікрофібрил колагену при його перетворенні на напівфабрикат з одночасним формуванням мікропористої структури шкіри та хутра і створення на їх основі маловідхідних ресурсоенергозбережних технологій, особливо внаслідок розробки нових процесів, стабілізуючих структуру підготовленої відповідним чином нативної колагенової та кератинової сировини, робить важливий внесок у розробку сучасних екологічно орієнтованих технологій. Враховуючи результати досліджень структури колагену і зважаючи на зміну її міжмолекулярних відстаней у процесі гідратації, з одного боку, та зміну складу і розмірів найбільш хімічно активного структуруючого агента, основу якого становлять

комплекси гідроксосульфатохрому, з другого боку, стає можливою розробка ефективних технологій процесу перетворення дерми голини й хутрових шкур кислотно-сольової обробки на високоякісні шкіряні та хутрові матеріали.

Ефективність формування структури шкіри та шкірної тканини хутра із дерми шкур тварин залежить від наявності реагентів пластифікаційного та наповнювального типів, що здатні зменшувати агрегацію елементів колагенової структури в процесі видалення вологи. У цьому разі завдяки використанню таких систем без попереднього пікелювання з'являється можливість не тільки інтенсифікувати процес дублення дерми, а й сприяти проведенню пластифікаційно-структуруючих процесів, що будуть супроводжуватись зростанням виходу площі напівфабрикату внаслідок послаблення тимчасових зв'язків під впливом фізичних взаємодій, які утворюються при видаленні з напівфабрикату вологи в процесі його сушіння.

Деяке зменшення при цьому еластичних властивостей напівфабрикату усуватиметься при виробництві хутра внаслідок одночасного, досить тривалого проведення кислотно-сольової обробки, суміщеної не тільки зі структуруючою дією основних сполук хрому (III), а й з пластифікаційним впливом жирних речовин, які можуть використовуватись до дублення. Незважаючи на низьку концентрацію реагентів внаслідок високого співвідношення об'єму води і маси шкур у процесі обробки хутрової сировини порівняно з формуванням структури шкіри в процесі дублення голини, використання змішаних діетилен- і діпропіленгліколевих естерів, навіть несольованих продуктів, дасть можливість суттєво скоротити витрати основного сульфату хрому і жирних реагентів завдяки утворенню емульсій достатньої стійкості.

Ефективність використання дефіцитної сировини підвищиться внаслідок структуруючої обробки недовоєної дерми комплексами хрому (III) аніонної початкової форми, які здатні легко дифундувати завдяки наявності негативно заряджених іонів переважно діядерних комплексів гідроксосульфатохрому після слабкого пікелювання голини при використанні основного сульфату хрому. Для проведення процесу дублення цього разу буде достатньо тієї кількості води, котра іміобілізована голиною дерми після зливання кислотно-сольового розчину. Оскільки в цьому разі дерма має досить низьке значення рН (близько 2,5-2,7), то одночасне використання пластифікаційних реагентів ускладнено, однак можливе застосування електролітостійкого сольованого діпропіленгліколевого ефіру похідних карбонових кислот, який самоемульгується, запобігає підвищенню агрегації колагенових

волокон при видаленні вологи в процесі сушіння і тим самим сприяє зростанню виходу площі шкіри.

З наведеного вище матеріалу впливає, що від виду сировини та її цільового призначення, виробничих умов і асортименту хімічних матеріалів процес формування структури шкіряного чи то хутрового напівфабрикату із відповідним чином підготовленої сировини може здійснюватись різними способами, які забезпечуватимуть потрібний ступінь структурування дерми та економію технічних ресурсів.

Передбачуване суміщене використання жирувальних реагентів діетилен- чи діпропіленгліколевого несульфованого чи сульфованого естеру на відповідних стадіях, які тимчасово дестабілізують, формують та стабілізують мікропористу структуру напівфабрикату, дасть можливість проводити його наповнювання і жирування з використанням більш розвиненої пористої структури, при цьому збільшуватиметься тривалість взаємодії частинок жирової емульсії з волокнистою структурою, що дасть можливість реагентам глибше проникати в попередньо підготовлену структуру напівфабрикату і рівномірніше розподілятися на її волокнах. Подальше формування структури шкіри з використанням дисперсій суміші модифікованих акрилових полімерів аніонного типу полягає у вибіркового заповнюванні більш пористих топографічних ділянок шкіри і здатності відкладатись здебільшого у великих порах менш щільних ділянок та сосочковому шарі, що сприятиме підвищенню його фізико-механічних показників. Завершенням формування шкіри є стабілізаційне фарбування аніонними азобарвниками шкіри, переважно для верху взуття, з використанням похідних титанілоксалової кислоти, що підсилює забарвлення при суттєвому зменшенні витрат барвників та покривної апретури. При цьому зростає ефективність використання жирувальних матеріалів, рівномірність забарвлення поверхні при зміцненні сосочкового шару напівфабрикату внаслідок його піддублювання сполуками титану.

Реалізація розробленого комплексу ресурсоенергозбережних, маловідхідних та екологічно орієнтованих дубильно-жирувально-фарбувальних технологій у промисловості дає можливість виробляти з сировини великої рогатої худоби підвищеної маси напівфабрикат Wet-blue, що доробляється до готової шкіри різного призначення та із сировини хутрової овчини і кроля високоякісні хутрові матеріали для товарів широкого вжитку. Розроблені технології на відміну від типових відзначаються ефективнішим використанням хімічних матеріалів, глибоким відпрацюванням технологічних розчинів, суттєво зменшеним вмістом шкідливих речовин у промислових стоках, що поліпшує екологічність шкіряного та хутрового виробництва.

Плаван В. П.

3 НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ КОМБІНОВАНОГО ДУБЛЕННЯ ШКУР ТВАРИН

У технологіях виробництва шкіряних і хутрових матеріалів для стабілізації структури колагену дерми широко використовуються сполуки хрому з ступенем окиснення (III), які надають шкірі високої термостійкості, зносостійкості і відмінних пружно-пластичних характеристик. Крім того вони відзначаються доступністю, ефективністю та універсальністю серед існуючих дубильних речовин [210]. Разом з тим сполуки хрому (III) характеризуються високою токсичністю, а шкіри хромового методу дублення не мають стійкості до дії поту, прання чи окиснення.

Для зменшення екологічного навантаження на довкілля пропонуються три базові підходи до вирішення цієї проблеми [211]. Перший стосується удосконалення існуючих технологій хромового методу дублення, що уможливить зменшити витрати сполук хрому в процесі дублення. Другий підхід полягає у використанні хромзбережних технологій комбінованого дублення, які передбачають часткову заміну сполук хрому альтернативними дубителями, наприклад сполуками алюмінію (III), цирконію (IV). Третій підхід стосується розробки і впровадження технологій безхромового дублення. Будь-яке альтернативне дублення, щоб замінити хромове, має забезпечувати високу гідротермічну стійкість шкіри; універсальність використання для шкір різних типів, можливість отримання білої або кольорової світлостійкої шкіри зі стабільними властивостями.

3.1 Наукове підґрунтя для розробки нових, альтернативних хромовим, технологій дублення

Альтернативою хромовому методу дублення можна вважати комбіноване дублення з використанням солей інших металів, наприклад, алюмінію, кремнію, титану, цирконію, заліза та органічних дубителів на основі рослинних поліфенолів, альдегідів та їх похідних, фосформістких сполук та похідних полісахаридів [212]. Застосування в процесі комбінованого дублення хімічних речовин, які поряд з дубильними мають інші властивості, у тому числі антибактеріальні, дає можливість розширити комплекс експлуатаційних характеристик шкіри чи хутра, у тому числі тривалої експлуатації чи зберігання, а також сприятиме інтенсифікації процесу дублення, забезпечить зниження

загальних витрат хімічних матеріалів, що робить технології комбінованого дублення економічно та екологічно привабливими.

Одним з напрямів підвищення екологічності процесу дублення може бути використання алюмосилікатів замість токсичних сполук хрому [213]. Наявність кремнієвих сполук в стічних водах шкіряного виробництва не викликає таких труднощів з їх очищення, як, наприклад, наявність сполук хрому чи фенолмістких синтетичних дубителів. Крім того, сполуки кремнію здатні надавати шкірі наповненості, гідрофобності, нейтрального кольору, світлостійкості. Істотне значення має також доступність і менша вартість сполук кремнію порівняно з іншими мінеральними та органічними дубителями чи водними дисперсіями полімерів.

Відповідно до сучасного уявлення про механізм кремнієвого дублення взаємодія сполук кремнію з функціональними групами білка відбувається через водневі зв'язки між азотом аміно- чи пептидної групи білка і воднем гідроксильних груп полімерів кремнієвої кислоти. Полімеризація сполук кремнію зменшує рухливість структурних елементів дерми і стає причиною появи ламкості і жорсткості шкіри. Зменшити масу зафіксованих колагеном сполук кремнію можна за рахунок попередньої обробки голини іншими речовинами, які забезпечують ефект дублення. Попередня обробка голини глутаровим альдегідом, який взаємодіє з колагеном за тими ж функціональними групами, що й сполуки кремнію, виключає надмірну фіксацію сполук кремнію колагеном дерми і уможливлює уникнення появи ламкості шкіри [214]. Послідовна обробка голини сполуками кремнію та алюмінію в одному розчині призводить до того, що вміст у шкірі сполук алюмінію і кремнію збільшується майже вдвічі за однакової їх витрати. Застосування сполук алюмінію для обробки шкіри після сполук кремнію забезпечує їх ефективну взаємодію з колагеном дерми в результаті утворення додаткових зв'язків $Si-O-Al$, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень [215] і сприяє отриманню шкіри з комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей.

Враховуючи підвищені вимоги до повторного використання та утилізації відходів шкіри, ставимо завдання виробництва шкіри, вільної від мінеральних солей. І в цьому разі спосіб органічного дублення з використанням глутарового альдегіду може виявитися найбільш придатною альтернативою. До того ж глутаровий альдегід має ще й високі антимікробні властивості. Шкіри після обробки глутаровим альдегідом набувають стійкості до прання, дії поту і мікроорганізмів, причому фізико-хімічні властивості шкір, видублених глутаровим альдегідом, суттєво не змінюються з часом.

Встановлено [216], що у взаємодії з глутаровим альдегідом можуть брати участь 38 % амінокислотних залишків колагену. Найбільш реакційно здатними є 7,4 % амінокислотних залишків лізину, які локалізовані на поверхні структурних елементів білка внаслідок значної полярності аміногруп і можуть взаємодіяти з глутаровим альдегідом різними способами залежно від форми глутарового альдегіду у розчині.

В слабкокислому середовищі частина аміногруп колагену бере участь у взаємодії з мономерною циклічною формою глутарового альдегіду або його полімерною формою, що унеможлиблює надмірну фіксацію як сполук кремнію, так і рослинних дубителів, які також взаємодіють з колагеном дерми за аміногрупами. З підвищенням рН в подальшому процесі дублення поступово відбувається остаточна фіксація як глутарового альдегіду, так і рослинних дубителів чи сполук кремнію.

Особливості взаємодії глутарового альдегіду з аміногрупами колагену враховано під час розробки технологій комбінованого дублення, які передбачають застосування глутарового альдегіду в слабкокислому середовищі для підготовки голини до дублення. Це забезпечує підвищення гідротермічної стійкості і формування комплексу нових експлуатаційних властивостей шкіри.

Більшість безхромових технологій виробництва шкір різного призначення для основного дублення передбачають застосування рослинних поліфенолів різних класів самотійно або в комбінації, як з мінеральними дубителями (солями алюмінію, кремнію тощо), так і з органічними (синтетичними дубителями, полімерами, альдегідами або сполуками фосфонію) [217]. Незважаючи на деякі похибки танідного дублення, які перешкоджають застосуванню його для всіх видів шкір, насамперед надання шкірам надмірної жорсткості, широке використання рослинних поліфенолів обумовлено, в першу чергу, меншою їх токсичністю для довкілля порівняно зі сполуками хрому.

Для квантово-хімічного розрахунку геометричних параметрів та електронної будови молекул мінеральних і органічних дубильних реагентів використали метод молекулярних орбіталей (МО), де кожна з них представляється як лінійна комбінація атомних орбіталей (ЛКАО). За допомогою напівемпіричного методу МО ЛКАО в наближенні РМЗ з використанням комп'ютерної програми «MOPAC» визначалися геометричні параметри, особливості хімічної та електронної будови танідів конденсованих і тих, що гідролізуються [218, 219], з метою моделювання їхньої взаємодії з колагеном дерми при комбінованому дубленні.

Квантово-хімічні розрахунки показали, що нерівномірний розподіл електронної щільності в молекулах танідів через наявність у них атомів,

які помітно відрізняються за електронегативністю, призводить до дестабілізації ароматичних кілець танідів, що зумовлює їх високу хімічну активність в утворенні зв'язків різних типів [220]. Зв'язування танідів з колагеном може відбуватися за рахунок електростатичної взаємодії між іонізованими аміногрупами колагену дерми і фенольними гідроксилами, причому під час сушіння шкіри можливий перехід електростатичного зв'язку у ковалентний



Крім того, коли частка танідів набуває негативного заряду, то можуть утворюватись координаційні зв'язки з позитивно зарядженими атомами металів, що має місце при комбінованому дубленні.

За результатами ІЧ-спектроскопії зроблено висновок про те, що взаємодія конденсованих танідів відбувається за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміно- чи пептидними групами колагену дерми [221]. Взаємодія танідів, що гідролізуються, відбувається як за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміно- чи пептидними групами колагену дерми, так і шляхом встановлення координаційних зв'язків за участю карбонільних груп танідів. Такий характер взаємодії зумовлює утворення свого роду матриці поперечних зв'язків, які фіксують структуру дерми, чим забезпечується формування комплексу необхідних споживчих властивостей шкіри.

Для підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми танідного дублення застосували обробку похідними гетероциклічних сполук класу оксазолідинів (5-етил-1-азо-3,7-діоксибіцикло-3,3,0-октан). При нагріванні в кислому середовищі відбувається розкриття кілець оксазолідину з утворенням проміжної високореакційної сполуки, яка може миттєво вступати у взаємодію з функціональними групами колагену або дубильних реагентів, наявних у системі [222]. Залежно від величини рН така взаємодія може відбуватися шляхом утворення ковалентних зв'язків з аміногрупами колагену дерми і/або з конденсованими танідами.

У разі застосування оксазолідину після обробки голини танідами більшість аміногруп колагену буде вже заблоковано, тому переважатиме взаємодія з молекулами танідів, уже зв'язаних з колагеном. Термообробка шкіряного напівфабрикату після танідного дублення інтенсифікує взаємодію між танідами і оксазолідином. Це зміцнить поперечний зв'язок між молекулами колагену і сприятиме підвищенню гідротермічної стійкості шкіри.

У результаті попередніх досліджень впливу витрат танідів і оксазолідину на T_{36} шкіряного напівфабрикату визначено, що за витрати 1 частини оксазолідину на 3-5 частин танідів досягається підвищення T_{36} шкіри. Вищу T_{36} має шкіряний напівфабрикат, оброблений танідами мімози. Наявність ще однієї гідроксильної групи в молекулі мімози на відміну від молекули квебрахо робить молекулу мімози більш поляризованою, що справляє дестабілізуючий вплив на міжатомні зв'язки і робить її більш реакційноздатною [223].

Суттєве підвищення T_{36} шкіряного напівфабрикату спостерігається при застосуванні оксазолідину після обробки голини конденсованими танідами на відміну від тих, які гідролізуються (рис. 3.1) при витраті 15 % маси голини, що пояснюється синергетичним ефектом. За наявності такого ефекту фактичне підвищення T_{36} вище, ніж за сумою внесків кожного з компонентів дубильної системи, тобто має місце рівняння $\Delta T_{36\text{факт}} > \sum \Delta T_{36i}$ [224]. Синергетичний ефект виникає в результаті утворення нової дубильної системи внаслідок взаємодії одного реагенту з іншим за допомогою додаткових ковалентних зв'язків поряд із водневими зв'язками, що призводить до додаткового зшивання структурних елементів колагену.

Комбіноване дублення за участю рослинних дубителів і сполук алюмінію може відбуватися за кількома напрямками:

- колаген – Al – танід – Al – колаген;
- колаген – танід – Al – танід – колаген;
- колаген – танід – Al – колаген.

Взаємодія за першим напрямом має місце при основному дубленні сполуками алюмінію з подальшою обробкою рослинними дубителями, що не супроводжується суттєвим підвищенням T_{36} напівфабрикату. У разі обробки напівфабрикату сполуками алюмінію після танідного дублення взаємодія може відбуватися за іншими напрямками, що забезпечує значне підвищення T_{36} шкіри. Комбіноване дублення з використанням рослинних дубителів і солей металів, а саме алюмінію, забезпечує утворення множинних зв'язків різних типів, у тому числі у

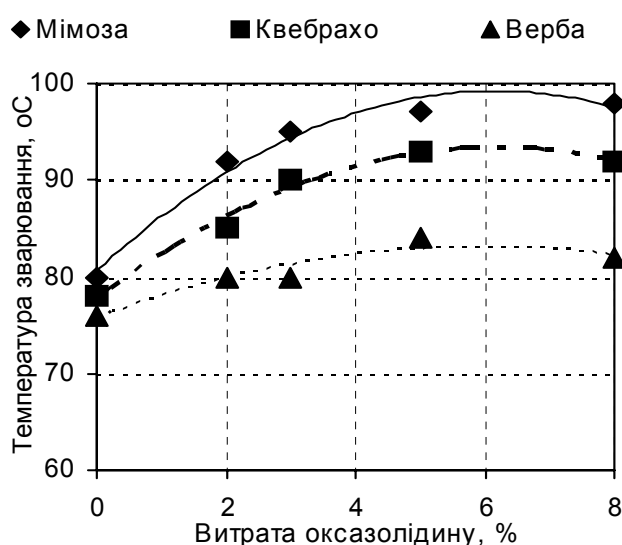


Рисунок 3.1 – Вплив витрат оксазолідину на температуру зварювання шкіри

складі п'ятичленних циклів за участю атомів алюмінію [225]. Це збільшує ступінь структурування колагену шляхом фіксації танідів нерухливими ковалентними зв'язками.

Взаємодія танідів тари з колагеном при тара-алюмінієвому дубленні ймовірно відбувається внаслідок утворення поперечних зв'язків за участю алюмінію між кислотними групами бічних ланцюгів колагену і гідроксильними групами молекул уже зв'язаних танідів, аналогічно танідам мімози та/або завдяки утворенню алюмінієвого містка між раніше зв'язаними молекулами танідів. Саме така взаємодія завдяки утворенню координаційних зв'язків за участю карбоксильних груп танідів та іонів алюмінію забезпечує високу стійкість шкір тара-*Al*/дублення до окиснення при старінні. Завдяки спільному застосуванню танідів тари і сполук алюмінію також може мати місце синергетичний ефект, підтвердженням чого є результати визначення T_{38} напівфабрикату тара-алюмінієвого дублення на різних стадіях обробки (табл. 3.1). Як видно з наведених даних, синергетичний ефект від застосування танідів тари і сполук алюмінію становить 11 °C або 17 %.

Таблиця 3. 1 – Внесок складових дубильної системи в гідротермічну стабільність колагену дерми

Дубильний реагент	T_{38} , °C	Зміна T_{38} , °C (%)
Сполуки <i>Al</i> (III), 1 % Al_2O_3	75	12 (18,4)
Тара (15 % танідів)	82	19 (29,2)
Тара + сполуки <i>Al</i> (III)	105	42 (64,6)

Примітка. Температура зварювання голини 63 °C

Одним з важливих молекулярних параметрів, що може характеризувати здатність дубителя до взаємодії з колагеном, є дипольний момент молекули дубителя μ . Встановлено [226], що величина дипольного моменту комплексу *Al*-мімоза на порядок перевершує значення μ окремих дубителів. Дипольний момент комплексу *Al*-тара хоча і вищий ніж дипольний момент окремо тари майже на 60 %, але набагато нижчий ніж дипольний момент відповідного комплексу з мімозою [227].

У зв'язку з тим, що підвищення T_{38} колагену дерми є результатом утворення поперечних зв'язків за участю дубильних сполук або речовин які їх утворюють, виникло таке поняття як взаємодіюча ланка. Розмір взаємодіючої ланки зумовлює ступінь залучення структурних елементів колагену до утворення поперечних зв'язків. Ступінь структурування колагену визначається міцністю поперечних зв'язків дубильних речовин з колагеном та/або міцністю самої взаємодіючої

ланки. Тобто для ефективного дублення потрібне утворення короткого і міцного поперечного зв'язку. Довжина зв'язку зумовлена геометричними параметрами дубильної частки, тобто природою дубильних речовин. Міцність зв'язування з колагеном визначається хімічною та електронною будовою поперечного зв'язку, який може утворитися за допомогою ковалентного зв'язку та/або численних водневих зв'язків. Хоча водневі зв'язки порівняно із ковалентними утворюються за рахунок сил слабшої взаємодії, проте кооперативний ефект між цими силами сприяє надійній стабілізації структури колагену під час дублення і забезпечує формування характерних властивостей.

Встановлено, що для забезпечення T_{36} щонайменше 100 °C на одну макромолекулу колагену має утворитися щонайменше 4,8 поперечних зв'язків за участю атомів хрому, що еквівалентно 288 водневим зв'язкам. Така кількість водневих зв'язків може утворитися за участю 72 молекул танідів. Якщо допустити, що всі поперечні зв'язки розташовані вздовж молекули колагену рівномірно, то один поперечний зв'язок від іншого має розташовуватися на відстані 14 амінокислотних залишків. Така щільність розташування молекул танідів вздовж колагенового ланцюга ускладнена з просторової точки зору, оскільки функціональні групи колагену, які здатні взаємодіями з танідами, розташовані не регулярно, а певними блоками. Тобто частина доступної поверхні макромолекули не зможе брати участь у створенні матриці водневих зв'язків, що зменшить розміри взаємодіючої ланки. Звідси постає потреба застосування дубильних речовин, які здатні взаємодіяти з колагеном дерми в інший спосіб, наприклад через молекули вже зв'язаних танідів. Це збільшить розміри взаємодіючої ланки і сприятиме більшому структуруванню колагену, що забезпечить вищу гідротермічну стійкість дерми.

Таким чином, можна сформулювати такі принципи ефективного комбінованого дублення, перш за все безхромового. Для ефективної взаємодії між колагеном і органічними сполуками потрібно:

- утворення ковалентних зв'язків або численних водневих зв'язків з якомога вищою часткою ковалентності, які формують своєрідну матрицю, що збільшує розміри взаємодіючої ланки і підвищує міцність поперечного зв'язку (танідноалюмінієве, альдегідкремнійалюмінієве дублення);

- збільшити кількість потенційних первинних взаємодій шляхом зменшення розміру дубильних часток або через застосування органічних сполук з невеликим розміром молекул (обробка голини глутаровим альдегідом, сполуками фосфонію);

– підвищити ступінь структурування колагену дерми за допомогою органічних речовин з нерухожими ковалентними зв'язками (хітозан) з високою спорідненістю як до дубильних речовин, так і до поліпептидних ланцюгів.

Висунуті закономірності покладено в основу розробки технологій комбінованого органічно-мінерального дублення шкіри. Застосування для підготовки голини до танідного дублення глутарового альдегіду або сполук фосфонію, тобто речовин з невеликим розміром молекул, уможливить збільшення розмірів взаємодіючої ланки через збільшення кількості потенційних первинних взаємодій, що сприятиме зміцненню поперечних зв'язків дубителів з колагеном. Застосування хітозану, тобто речовини з нерухожими ковалентними зв'язками, під час хромового дублення зі зменшеною витратою сполук хрому, дасть можливість підвищити ступінь структурування колагену дерми і тим самим сприятиме ефективнішій взаємодії сполук хрому з колагеном дерми.

3.2 Екологічно орієнтовані технології дублення шкіряного напівфабрикату

Існує кілька основних напрямків рішення екологічної та економічної проблеми хромового дублення [228-236]: очистка стічних вод, повторне використання сполук хрому, оптимізація параметрів технології з метою забезпечення максимального відпрацювання сполук хрому з дубильних розчинів, часткова і навіть повна заміна сполук хрому дубителями іншої природи [237, 238]. Однак не всі ці технічні рішення можуть бути реалізовані в промисловому масштабі. Впровадження тієї або іншої технології залежить від конкретних умов: наявності обладнання і можливості його модернізації, забезпечення достатньою кількістю хімічних матеріалів, стану очисних споруд.

3.2.1 Мінімізація витрат сполук хрому в процесі дублення

Відомо, що при дубленні сполуками хрому для отримання шкір високої якості 1 % Cr_2O_3 цілком достатньо для максимальної стабілізації структури колагену. Тому зменшення витрат дубильних сполук хрому не тільки цілком можливе, а й доцільне за умов забезпечення ефективного їх використання.

Зменшення витрат сполук хрому в процесі дублення без погіршення експлуатаційних властивостей і гідротермічної стійкості шкір можна забезпечити за рахунок більш повного поглинання сполук хрому з дубильних розчинів або шляхом часткової заміни сполук хрому солями

інших металів, у тому числі алюмінію, кремнію, цирконію в комбінації з органічними сполуками [211, 239-245]. Крім того, така комбінація дубильних речовин забезпечить утворення зв'язків різної природи, що сприятиме підвищенню стійкості поперечних зв'язків і, відповідно, гідротермічної стійкості колагену дерми.

Для зменшення витрат сполук хрому під час хромового дублення застосовується хітозан – похідна сполука від природного полісахариду хітину, широке застосування якого пов'язане зі значними сорбційними властивостями [246].

Велика кількість водневих зв'язків між молекулами хітозану призводить до його низької розчинності у воді, оскільки зв'язки між молекулами хітозану міцніші ніж між молекулами хітозану і води. Разом з тим хітозан бубнявіє і розчиняється в органічних кислотах – оцтовій, лимонній, щавлевій, янтарній, причому при бубнявінні молекули хітозану здатні міцно утримувати в своїй структурі розчинник, а також розчинені в ньому речовини.

З метою моделювання взаємодії хітозану з колагеном дерми в процесі дублення за допомогою квантово-хімічних розрахунків визначалися геометричні параметри, особливості його хімічної та електронної будови [246]. Встановлено, що наявність у молекулі хітозану атомів, які відрізняються за електронегативністю, зумовлює нерівномірний розподіл електронної щільності між його функціональними групами. Значної величини заряди на атомах кисню гідроксильних груп утворюють електростатичні поля високої напруженості, що сприяє виникненню інтенсивної диполь-дипольної взаємодії й призводить до утворення міцних водневих зв'язків.

При визначенні геометричних параметрів хітозану встановлено, що величина однієї мономерної ланки становить близько 0,3 нм. Величина кластера, що складається із двох мономерних ланок, з'єднаних глікозидним зв'язком, становить близько 1 нм [247]. З урахуванням просторового фактора можна припустити, що ефективний поперечний зв'язок між молекулярними ланцюгами колагену за участю хітозану може відповідати двом-трьом мономерним ланкам. Надлишкова кількість хітозану може виконувати функцію наповнювача, який бере участь у взаємодії з колагеном з утворенням одnobічного зв'язку.

Дослідження природи взаємодії хітозану з колагеном методом ІЧ-спектроскопії показали [248], що взаємодія хітозану з колагеном вірогідно відбувається за участю глікозидних груп C–O–C, гідроксильних та аміногруп хітозану і функціональних груп білка шляхом утворення зв'язків різних типів (водневих, координаційних).

Для дослідження можливості застосування хітозану в процесі хромового дублення використали його 2 % розчин у мурашиній кислоті [249]. Процес хромового дублення із використанням розчинів хітозану проводили для голини, отриманої зі шкур овець за типовою технологією.

Процес *пикелювання* проводився при РК 1 і температурі 20-22 °С, у розчині хлориду натрію і мурашиної кислоти (відповідно 5 і 0,8 %) з додаванням 0,5-4 % хітозану у вигляді мурашинокислого розчину. Тривалість пикелювання становила 5-6 год.

Процес *дублення* проводився на відпрацьованому пикельному розчині при температурі 20-22 °С з використанням сухого хромового дубителя (0,5-1 % Cr_2O_3). Після повної дифузії хромового дубителя в дерму здійснювали підвищення основності форміатом і бікарбонатом натрію (1,5-2 %) до рН 3,8-4,0. Тривалість дублення становила 6-8 год. Контрольний варіант оброблявся аналогічно, але з витратою сполук хрому 1,5 % Cr_2O_3 без застосування хітозану. Після пролежування напівфабрикату проводили його нейтралізацію і жирування. Прожирований напівфабрикат висушували і визначали його фізико-хімічні характеристики (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – **Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату, обробленого хітозаном**

Показник	Варіант обробки								Контрольний
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Витрата хітозану, %	0,5	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	4,0	4,0	—
T_{36} , °С	88	87	89	88	92	92	93	93	87
Ступінь поглинання сполук хрому, %	74,5	65,3	74,8	65,8	75,2	66,1	75,3	66,2	63,3
Межа міцності, МПа	25,9	28,9	15,5	15,0	19,6	11,7	10,9	10,8	17,4
Видовження при розриванні, %	97	102	86	131	109	97	112	136	84
Вміст у дермі, %:									
– мінеральних речовин	5,3	5,3	5,1	5,6	5,9	5,5	6,5	5,8	6,1
– сполук хрому, Cr_2O_3	1,5	1,7	1,2	1,4	1,5	1,8	1,9	1,7	1,6
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	12,9	11,8	13,2	11,7	13,1	11,6	12,8	11,5	8,6

Примітка. Витрати сполук хрому 0,5 % Cr_2O_3 маси голини для варіантів 1, 3, 5, 7; для інших варіантів – 1 % Cr_2O_3

Збільшення витрат хітозану мурашино-кислого сприяє підвищенню T_{36} напівфабрикату за умов однакової витрати сполук хрому. Застосування хітозану для обробки сприяє зниженню вмісту сполук хрому у відпрацьованих розчинах, хоча за вмістом сполук хрому

шкіряний напівфабрикат суттєво не відрізняється. Це можна пояснити тим, що дубильні частки сполук хрому взаємодіють із функціональними групами як колагену, так і хітозану, що забезпечує підвищення ефективності процесу хромового дублення.

При витраті хітозану мурашинокислого 2 % маси голини забезпечуються необхідні пружно-пластичні властивості напівфабрикату з підвищеною на 5 °С T_{38} при зменшенні у 2-3 рази сполук хрому [250–254]. Ступінь відпрацювання дубильного розчину також на 12 % вищий, порівняно з контрольним варіантом обробки напівфабрикату.

Застосування хітозану в процесі хромового дублення не тільки дає можливість компенсувати зменшену кількість сполук хрому, а й зумовлює формування термостабільного дубильного комплексу в міжфазному просторі аморфно-кристалічної структури колагену дерми, що підтверджено результатами термогравіметричних досліджень [255]. Це забезпечує отримання термостійкого шкіряного матеріалу із добре сформованою структурою з необхідними пружно-пластичними властивостями.

З результатів проведених досліджень визначили, що зменшення витрат сполук хрому шляхом часткової їх заміни глутаровим альдегідом і сполуками алюмінію забезпечує отримання шкір з необхідними пружно-пластичними властивостями [256]. Найсуттєвіші вхідні фактори та вихідні змінні, які впливають як на хід процесу дублення, так і на його результат, визначили методом апіорного ранжування шляхом опитування провідних спеціалістів галузі. Для мінімізації витрат хромового дубителя за умов отримання шкіри з необхідними властивостями проведено оптимізацію технології альдегідхром-алюмінієвого дублення за допомогою ЦКРП другого порядку [257].

Зразки шкіри, отримані з витратами дубителів на верхньому і нижньому рівнях, в центрі плану і підвищеними витратами дубителів у точках «зіркового плеча», використали для термогравіметричних досліджень з метою визначення ступеня структурування колагену дерми дубильними речовинами [258]. Параметри термоокиснювальної деструкції зразка з кращим комплексом фізико-хімічних властивостей свідчать про оптимальний ступінь структурування колагену дерми й високу ефективність дублення. Для цього зразка характерна максимальна температура початку процесу дегідратації колагену ($T_n = 50$ °С) і мінімальна втрата маси за температури максимальної швидкості деструкції ($\Delta m_{T_{мш}} = 39,0$ %). З результатів визначення енергії активації E на 3 і 4 стадіях термічних перетворень, які пов'язуються з енергією розриву водневих і ковалентних зв'язків, зроблено висновок про участь глутарового альдегіду у комплексоутворенні з атомами

хрому і алюмінію, що збільшує кількість ковалентних зв'язків у структурі дерми [259]. За масової частки глутарового альдегіду в дубильній композиції від 32 до 35 % забезпечується утворення мінерально-органічних комплексів, що позначається на термічних характеристиках напівфабрикату під час окиснювальної деструкції. Відповідно до розробленої технології загальна витрата мінеральних дубильних сполук за оптимальним варіантом становить 1,75 % в перерахунку на оксиди, а витрата глутарового альдегіду – 4 %. Тобто співвідношення $Me_2O_3/Al/d=3/7$. Саме за такого співвідношення з мінімальною витратою сполук хрому забезпечується отримання шкіряного напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями і $T_{3\sigma}$. Можливо, надлишкова кількість глутарового альдегіду в дубильній композиції не бере участі у комплексоутворенні з атомами хрому і алюмінію, а взаємодіє з колагеном самостійно за рахунок ковалентних чи водневих зв'язків.

Для перевірки результатів оптимізації технології альдегідхром-алюмінієвого дублення за допомогою ЦКРП другого порядку у напіввиробничих умовах провели дублення недвоєної голини ВРХ за наведеною нижче методикою:

Попереднє дублення проводили у підвісному барабані у розчині хлориду натрію і сірчаної кислоти (відповідно 6 і 0,8 % маси голини) з використанням 0,3 % мурашиної кислоти при РК1, рН 2,8-2,9, обертали 20 хв. Далі до цього ж розчину додавали глутаровий альдегід і обертали 2 год.

Основне дублення проводили на відпрацьованому після попереднього дублення розчині з використанням хромового дубителя в кількості 0,75 % Cr_2O_3 , який додавали в сухому вигляді. Обертання тривало 6 год. Після цього додавали алюмокалієві галуни в кількості 1 % Al_2O_3 , обертали 2 год, підвищували рН до 3,8-4,0 оксазолідом (2-2,5 %) у кілька прийомів через 15 хв. кожен. Обертання тривало ще 2 год. Після закінчення процесу дублення визначали $T_{3\sigma}$ напівфабрикату. Після дублення проводили нейтралізацію напівфабрикату з витратою бікарбонату натрію 2 %, жирування та сушку. Після цього визначали його хімічний склад та фізико-механічні властивості (табл. 3.3).

Як видно з наведених даних, показники хімічного складу та фізико-механічних властивостей шкіри знаходяться в допустимих межах і відповідають вимогам ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов». Враховуючи підвищену стійкість до дії поту шкір, які оброблялися глутаровим альдегідом або сполуками алюмінію [260], цей спосіб дублення може бути рекомендований для виробництва ортопедичних (протезних) шкір. Застосування технології альдегідхромалюмінієвого дублення у виробництві протезних шкір уможливить зменшення витрат

сполук хрому удвічі за умов збереження необхідних пружно-пластичних властивостей шкіри.

Таблиця 3.3 – Порівняльна характеристика технологій комбінованого дублення

Показник	Оптимальний варіант	ГОСТ 3674-74
Межа міцності при розтягуванні, МПа	36,5/37,2	не менше 12
Відносне видовження при навантаженні 9,8 МПа	72,0/46,5	не менше 45
Вміст, %:		
сполук хрому, Cr_2O_3	1,36	не менше 3
сполук алюмінію, Al_2O_3	0,57	—
речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	6,3	не більше 8
мінеральних речовин	5,7	не більше 7
Температура зварювання, °C	96/92	—
Ступінь відпрацювання дубильного розчину, %	74,0/72,9	—

Примітка. У чисельнику результати отримані експериментальним шляхом, у знаменнику – шляхом оптимізації

Для зменшення загальної витрати сполук хрому у виробництві протезних шкір при підготовці голини до хромового дублення застосовувався тетракісгідроксиметилфосфонію сульфат (THPS). Це препарат на основі маскованих багатофункціональних сполук фосфонію, який має такі переваги: високі дубильні властивості, низька токсичність, висока здатність до біодеградації [261]. Менша реакційна здатність сполук фосфонію порівняно з глутаровим альдегідом знижує ризик утворення стяжки лицьового шару напівфабрикату. Крім того, сполуки фосфонію виявляють сильні бактерицидні властивості, що сприятиме отриманню шкір, стійких до дії поту і мікроорганізмів.

З метою моделювання взаємодії THPS з колагеном дерми при комбінованому дубленні визначено його геометричні параметри, особливості хімічної та електронної будови [262, 263]. Особливості просторового розташування ОН-груп в катіоні фосфонію, а саме відстань між сусідніми ОН-групами сполук фосфонію близько 0,6 нм, роблять можливим утворення кількох водневих зв'язків одночасно, що підвищує міцність зв'язків сполук фосфонію з колагеном [264]. Разом з тим, значне підвищення T_{3e} дерми після обробки сполуками фосфонію може відбуватись внаслідок утворення ковалентних зв'язків у результаті взаємодії сполук фосфонію з аміногрупами колагену шляхом реакції, подібної до конденсації [265].

За допомогою ІЧ-спектроскопії вдалося повністю підтвердити припущення щодо утворення матриці ковалентних і численних водневих зв'язків у результаті взаємодії між гідроксильними групами сполук фосфонію та аміно- і пептидними групами колагену дерми, як основної причини суттєвого підвищення $T_{3\text{в}}$ дерми після обробки сполуками фосфонію [262].

Для розробки параметрів технології хромового дублення із застосуванням THPS у переддубильних процесах використали голину зі шкур овець товщиною 1,8-2,0 мм, отриману за загальноприйнятою методикою. Сполуки фосфонію додавали у відпрацьований пікельний розчин у кількості від 1 до 5 % маси голини.

Обробка сполуками фосфонію тривала 2 год. за температури 20-22 °С. Наприкінці обробки додавали бікарбонат натрію (1,0-1,5 % маси голини) для підвищення рН до 5,2-5,5. Потім напівфабрикат піддавали короткочасній нейтралізації, жируванню й сушінню, визначали його фізико-хімічні властивості (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Характеристика напівфабрикату фосфонієвого дублення

Витрата сполук фосфонію для обробки, %	$T_{3\text{в}}$, °С	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %
1	82	20,3	132,0
1,5	83	19,6	118,0
2	84	16,6	110,0
3	83	16,2	112,0
4	84	15,7	116,0
5	84	13,9	121,0

Результати фізико-механічних випробувань напівфабрикату фосфонієвого дублення свідчать про те, що збільшення до певної межі витрат сполук фосфонію призводить до зниження межі міцності напівфабрикату та його тягучості. Причиною цього може бути велика кількість поперечних зв'язків, які виникають у процесі дублення сполуками фосфонію, що може ускладнювати орієнтацію волокон дерми в напрямку розтягування і спричиняти зниження межі міцності шкіри. При витраті сполук фосфонію 2 % маси голини забезпечуються оптимальні пружно-пластичні і гідротермічні властивості напівфабрикату.

Параметри хромового дублення визначались при витраті сполук хрому 0,5 і 1,0 % Cr_2O_3 від маси напівфабрикату. При цьому обробка сполуками хрому здійснювалась двома методами [265]:

– сполуки хрому додавали безпосередньо в дубильний розчин після обробки THPS, не підвищуючи рН (варіант 1-3), а потім в кінці дублення підвищували основність бікарбонатом натрію. Фінальне значення рН 3,8-4,0;

– обробку сполуками хрому і підвищення основності бікарбонатом натрію до рН 3,8-4,0 проводили в новому розчині після повного завершення фосфонієвого дублення при рН 5,2-5,5 (варіант 4-6). Потім напівфабрикат піддавався нейтралізації, жируванню і сушці, визначались його фізико-механічні характеристики (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Характеристика напівфабрикату фосфонійхромового дублення

Варіант	Витрата сполук хрому, % Cr_2O_3	$T_{зв}$, °C	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриві, %	Вміст у дермі, %		Ступінь відпрацювання дубильного розчину, %
					сполук хрому, Cr_2O_3	речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	
1	0,5	91	23,4	97	1,3	5,8	85,2
2	0,75	94	25,8	87	1,5	7,6	81,5
3	1,0	106	17,7	91	2,5	11,3	80,0
4	0,5	94	18,2	85	1,9	6,5	96,6
5	0,75	99	23,3	97	2,1	10,5	90,6
6	1,0	109	18,2	83	2,7	15,5	89,4

З наведених даних випливає, що обробка напівфабрикату сполуками хрому після завершення THPS дублення (варіанти 4-6) виявляється ефективнішою, ніж суміщене фосфонійхромове дублення (перший варіант обробки). Температура зварювання напівфабрикату, обробленого за другим методом, на 3-5 °C вища ніж за першим. При цьому ступінь відпрацювання розчину по сполуках хрому також вища на 8-10 %. Зі збільшенням витрат сполук хрому для дублення підвищується вміст сполук хрому в напівфабрикаті, що зумовлює підвищення $T_{зв}$ і зміну фізико-хімічних властивостей шкіри. Витрата сполук хрому 1 % Cr_2O_3 забезпечує отримання достатньо міцної шкіри з високою гідротермічною стійкістю.

Таким чином, встановлено, що застосування сполук фосфонію для підготовки голини до хромового дублення забезпечує отримання напівфабрикату з підвищеною температурою зварювання і необхідними пружно-пластичними властивостями за зменшеної у 1,5-2 рази витрати сполук хрому. Причому ступінь відпрацювання сполук хрому із

дубильного розчину становить близько 90 %, що набагато спрощує очищення стічних вод [266].

3.2.2 Безхромове дублення голини

Для вилучення сполук хрому з технології альдегідхромалюмінієвого дублення, за умов збереження властивостей шкіри мінерального дублення, витрату сполук хрому компенсували сполуками кремнію. Для цього використали лужний метасилікат натрію після його попередньої нейтралізації сірчаною кислотою.

Для дослідження процесу дублення використали голину зі шкур великої рогатої худоби товщиною 2-3 мм, отриману за технологією АТ «Чинбар», скомплектовану у партії за методом пропорційних квадратів. Напівфабрикат контрольного варіанту оброблювався за типовою методикою виробництва шкір для верху взуття хромового методу дублення. Витрату сполук алюмінію змінювали від 1 до 5 % Al_2O_3 , сполук кремнію – від 1 до 3 % SiO_2 від маси голини. З аналізу результатів фізико-механічних випробувань отриманого напівфабрикату випливає, що збільшення витрат сполук алюмінію до 5 % Al_2O_3 і метасилікату натрію до 3 % SiO_2 не раціональне, оскільки не сприяє значному підвищенню температури зварювання напівфабрикату, а спричиняє погіршення пружно-пластичних властивостей шкіряного матеріалу.

Показник залишкового видовження має велике значення для шкіри, що використовується у взуттєвому виробництві, особливо для ортопедичних шкір, оскільки при виготовленні окремих деталей їм надається певна форма, що можливо лише за наявності пластичних властивостей шкіри. Крім того, певного мінімуму залишкової деформації потребують готові вироби зі шкіри, особливо на самому початку їх експлуатації. Абсолютно пружна шкіра викликати втомлюваність у споживача через зусилля, які він постійно витрачатиме під час експлуатації виробів.

Оптимальними можна вважати витрати метасилікату натрію 1 % SiO_2 і алюмокалієвих галунів 2 % Al_2O_3 від маси голини, оскільки саме за такої витрати мінеральних сполук у технології альдегідкремній-алюмінієвого дублення забезпечується отримання напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями. Ця технологія забезпечує T_{38} дерми 89-90 °C і може застосовуватись для отримання безхромового напівфабрикату, адже такої температури достатньо для подальших механічних операцій та рідинного оздоблення. У цьому разі забезпечується отримання безхромових твердих колагенмістких

відходів, які можна переробляти без роздублювання, що розширює можливості їх повторного використання.

Технологія альдегідкремнійалюмінієвого дублення удосконалювалась у напрямі підвищення T_{36} напівфабрикату шляхом введення в дубильну систему танідів [267]. У зв'язку з тим, що технологія передбачає використання в одному технологічному розчині глутарового альдегіду і рослинних дубителів [268-273], які взаємодіють з аміногрупами колагену, визначали мінімальні витрати дубителів, що забезпечують отримання напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями.

Збільшення витрат глутарового альдегіду до 4 % відбувається підвищення міцності шкіри, що зумовлено в основному утворенням нових, міцних поперечних зв'язків між поліпептидними ланцюгами колагену. Результатом посилення міжланцюгового скріплення із збільшенням витрати глутарового альдегіду до 4 % при однаковій витраті інших дубителів є підвищення T_{36} колагену на 10-12 °С. Отже, оптимальною можна вважати витрату глутарового альдегіду 4 % маси голини.

Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату, отриманого за технологією альдегідкремнійтанідноалюмінієвого дублення з мінімізованою витратою органічних дубителів наведено у табл. 3.6. Як видно з наведених даних, показники хімічного складу і фізико-механічних властивостей отриманих шкір не суперечать вимогам стандарту до протезних шкір хромового методу дублення. Отже, технологія альдегідкремній-танідноалюмінієвого дублення може використовуватись для виробництва протезних шкір натомість технології хромового дублення [274].

Утворення міцних поперечних зв'язків у структурі колагену при дубленні призводить до різних змін характеру деформації колагену дерми, а саме до зміни ролі релаксаційних процесів. Найбільш чітко це виявляється в змінах товщини зразків дерми при випробуванні на стискання [217]. Відмінності в пружних властивостях шкір різних видів дублення зумовлені різним ступенем «зшивання» макромолекул колагену.

Дослідження впливу глутарового альдегіду на деформаційні властивості напівфабрикату показали, що із збільшенням його витрати спостерігається зменшення величини загальної деформації при стисканні і зростання величини «миттєвої» еластичної деформації порівняно з аналогічними результатами для напівфабрикату, отриманого за типовою технологією. Це свідчить про збільшення кількості міцних

поперечних зв'язків при комбінованому дубленні, утворених за участю глютарового альдегіду.

Таблиця 3.6 – Фізико-хімічні властивості напівфабрикату, отриманого за оптимізованою технологією

Спосіб обробки		Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне виводження при нарузі 9,8 МПа, %	Масова частка, %				$T_{3\text{в}}$, °C
Органічні дубильні речовини, %	Al_2O_3 , %			мінеральних речовин	речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	сполук кремнію, SiO_2	сполук алюмінію, Al_2O_3	
Мімоза, 10	1	14,1	50,0	3,6	4,3	0,24	0,49	120
Мімоза, 5 Синтан, 5	1	13,5	54,0	3,7	4,4	0,26	0,48	112
Мімоза, 10	2	18,4	51,0	4,1	4,8	0,28	0,52	106
Тара, 10	2	12,4	58,0	3,9	4,4	0,31	0,50	111
Тара, 5 Синтан, 5	2	13,2	52,0	4,4	5,1	0,28	0,48	108
ОСХ, 2% Cr_2O_3		30,0	55,0	4,1	6,4	—	—	110
ГОСТ 3674-74		≥ 12	≥ 60	$\leq 7,0$	$\leq 8,0$	—	—	≥ 105

Примітка. Витрата, %: метасилікату натрію, SiO_2 – 1; глютарового альдегіду – 4; танідів – 10; вміст Cr_2O_3 в напівфабрикаті, який оброблявся ОСХ – 2,8 %

Поряд з глютаровим альдегідом у технології безхромового дублення ортопедичних шкір для підготовки голини до обробки танідами замість сполук хрому використано сполуки фосфонію (THPS). Для розробки параметрів технології безхромового дублення із застосуванням сполук фосфонію у переддубильних процесах використали голину зі шкур овець товщиною 1,8-2,0 мм, отриману за типовою методикою для виробництва юхти лимарно-сідельної. Для основного дублення використали конденсовані таніди пірокатехінового (мімоза) або пірогалолового (тара) класів у кількості 5 % чи ті, що гідролізуються (сумах) у кількості 10 % маси голини. Для підвищення гідротермічної стійкості шкір THPS-танідного дублення проводили додаткову обробку сполуками алюмінію. Контрольний варіант передбачав попереднє хромування голини 0,5-0,7 % Cr_2O_3 , обробку хромованого напівфабрикату емульсіями жирів і основне дублення танідами мімози (10 %).

З результатів фізико-хімічних випробувань напівфабрикату THPS-танідноалюмінієвого дублення (табл. 3.7) випливає, що у разі застосування танідів мімози доцільно використати 1 % Al_2O_3 для

додаткової обробки, а у разі застосування танідів тари витрату сполук алюмінію доцільно збільшити до 2 % Al_2O_3 . Порівняно з контрольним варіантом напівфабрикат, оброблений THPS, має вище значення pH хлоркалієвої витяжки, що свідчить про менший вміст кислоти в структурі дерми. Це позитивно впливатиме на довговічність таких шкір при експлуатації та зберіганні.

Таблиця 3.7 – Властивості напівфабрикату фосфонітанідноалюмінієвого дублення

Дубильні матеріали			$T_{36}, ^\circ C$	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	pH хлоркалієвої витяжки
таніди, %	Al_2O_3 , %	Cr_2O_3 , %					
Мімоза, 5	1	—	115	12,4	86	7,9	6,3
	2	—	105	9,2	75	3,4	6,1
Тара, 5	1	—	106	5,6	80	9,8	5,8
	2	—	100	12,7	86	5,4	5,8
Мімоза, 10 (контрольний)	—	0,5	94	12,8	65	7,7	3,2
ГОСТ 1904-81			—	≥ 14	15-30	9-15	4,0-5,5

Результати досліджень фізико-механічних і гідротермічних характеристик напівфабрикату після штучного старіння показують, що застосування танідів сумаху для основного дублення після обробки голини сполуками фосфонію забезпечує його стійкість до старіння (табл. 3.8). Стійкість до старіння визначали методом окиснення в системі іон міді – пероксид водню. Зразки шкір оброблялись протягом 10 діб 3 % розчином пероксиду водню, що містив $5 \cdot 10^{-4}$ М мідного купоросу.

Зниження T_{36} і межі міцності напівфабрикату після окиснення свідчить про часткове його роздублювання [275]. Температура зварювання дослідного напівфабрикату, для обробки якого використовували таніди сумаху, зменшилася в середньому на 45,2 %, що менше порівняно з напівфабрикатом контрольного варіанту обробки (67,9 %), на відміну від напівфабрикату, який оброблявся танідами мімози, де зниження T_{36} становило 66,8 %. Вочевидь, це пояснюється механізмом процесу дублення [276]. Збільшення кількості сполук алюмінію для обробки сприяє підвищенню T_{36} напівфабрикату. Разом з тим його міцність після окиснення дещо знижується. Напевне це пояснюється збільшенням кількості вільної кислоти в структурі дерми,

про що свідчить також зниження рН хлоркалієвої витяжки з 4,0 до 3,6. Напівфабрикат, для дублення якого використовувались таніди сумаху у кількості 10 % і сполуки алюмінію у кількості 2 % Al_2O_3 , після окиснення мав вищу межу міцності, порівняно з напівфабрикатом контрольного варіанту, що свідчить про вищу стійкість до окиснення.

Таблиця 3.8 – Фізико-механічні властивості напівфабрикату, видубленого сумахом

Дубильні матеріали		$T_{38}, ^\circ C$	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, %	рН хлоркалієвої витяжки
таніди, %	сполуки алюмінію, % Al_2O_3					
Сумах, 10	1,0	$\frac{84}{51}$	$\frac{13,4}{6,7}$	$\frac{68,5}{100,0}$	6,9	4,0
	2,0	$\frac{87}{53}$	$\frac{13,7}{10,7}$	$\frac{75,0}{90,0}$	6,0	3,8
	3,0	$\frac{96}{50}$	$\frac{13,7}{—}$	$\frac{78,5}{—}$	7,5	3,7
	5,0	$\frac{106}{48}$	$\frac{13,1}{2,1}$	$\frac{71,0}{10,0}$	7,3	3,6
Контрольний: мімоза – 10; Cr_2O_3 – 0,7		$\frac{106}{34}$	$\frac{17,9}{—}$	$\frac{94,5}{—}$	8,9	4,3

Примітка. У чисельнику значення показника до штучного старіння, у знаменнику після нього

Таким чином, спосіб обробки, який передбачає використання 2 % THPS для підготовки голини до дублення замість сполук хрому і основне дублення танідами мімози з витратою 5 % маси голини з додатковою обробкою сполуками алюмінію у кількості 1 % Al_2O_3 маси напівфабрикату, забезпечує отримання шкір з T_{38} 115 $^\circ C$ і пружно-пластичними властивостями, які не суперечать вимогам нормативно-технічної документації до лимарно-сідельних і протезних шкір. Застосування танідів сумаху дає можливість підвищити стійкість шкіри до старіння, хоча і вимагає додаткового коригування технологічних параметрів.

Технологія фосфонітанідноалюмінієвого дублення успішно пройшла виробничі випробування в умовах дослідного цеху АТ «Чинбар» і впроваджена у виробництво. Для випробувань використали голину ялівки важкої товщиною 5-6 мм, отриману за діючою на

підприємстві методикою. Температура зварювання голини становила 52 °С. Всі рідинні обробки здійснювались у підвісному барабані фірми «Valero» (Італія) об'ємом 1 м³ при постійному його обертанні зі швидкістю 8-10 хв⁻¹.

Промивання виконується в два етапи по 20 хв. кожен при температурі 25 і 35-37 °С з витратою води по 150 % і сульфату амонію 0,3 і 0,5 % відповідно.

Знезолювання-м'якшення триває 1,5 год. при температурі 35 °С з витратою, %: води 80-100, сульфату амонію 4,0, препарату BIOCAL LN – 1. Контроль знезолювання органолептичний: залишається чіткий відбиток пальця на лицевій поверхні шкіри. Потім додається ферментний препарат ENZIM VT-10 0,05 %, тривалість обробки 30 хв. Контроль м'якшення органолептичний: по відсутності ущільнення в місці згину голини.

Промивання проводиться при температурі 22 °С і РК 2. Загальна витрата води становить 600 %. Вода змінюється тричі через кожні 15 хв. обробки. рН води в кінці промивання становить 7,8.

Пікелювання здійснюється за дослідною технологією, яка на відміну від заводської передбачає використання тільки органічних кислот. Витрата матеріалів становить, %: води – 50, хлориду натрію – 5, мурашиної кислоти (техн.) – 1,8. Спочатку протягом 10 хв. голина обробляється сольовим розчином з густиною 1,055, потім додається 50 % кислоти, через 30 хв. – решта. Тривалість постійного обертання 4 год. Голина залишається на ніч у барабані з режимом обертання 5 хв. кожної години. рН відпрацьованого пікельного розчину 3,2-3,5. Пропікельованість голини повна при контролі зрізу індикатором бромкрезоловим зеленим.

Підготовка голини до танідного дублення як за типовою, так і за методикою підприємства передбачає проведення хромування та емульсійної обробки. За розробленою технологією голини обробляється сполуками фосфонію.

Підготовка голини до дублення проводиться у відпрацьованому пікельному розчині протягом 2,5 год. Витрата сполук фосфонію становить 3,3 % технічного продукту. Дифузію сполук фосфонію в товщу дерми контролюють селеновим індикатором по жовтому забарвленню зрізу голини. Після цього підвищують рН робочого розчину до 5,2-5,5 бікарбонатом натрію у кількості 3,0 %, розведеним у воді 1/10 в три прийоми через 15 хв. кожен. Обертання 40 хв. Температура зварювання фосфонієвого напівфабрикату становить 72-76 °С. Далі здійснюється *віджимання* одержаного напівфабрикату до вмісту вологи 60 % і *стругання* на товщину готової шкіри 2,0-2,2 мм.

Танідне дублення здійснюється при температурі 25 °С і РК 2 з витратою, %: води 200, рослинного дубителя мімоза 25 (спочатку додається 15 %, через 2 год. – решта). Тривалість обробки 24 год., з них 8 год. при постійному обертанні, решта часу обертання 5 хв. кожної години обробки. Відпрацювання дубильного розчину 100 %. рН в кінці танідного дублення 4,1.

Обробка алюмокалієвими галунами тривалістю 2 год. проводиться на новому розчині при температурі 22 °С з витратою води 200 і алюмокалієвих галунів 20 %. Після цього підвищується рН форміатом натрію 0,5 % до 4,0-4,1. Обертання триває ще 30 хв.

Після *пролежування* напівфабрикату проводиться його *жирування* за типовою методикою виробництва юхти лимарно-сідельної.

Оздоблення напівфабрикату передбачає сушіння на рамах до вмісту вологи 20-22 %, обробку на витягально-м'якшильній машині «Молліса» і підсушування у вільному стані. Отриманий напівфабрикат наповнений і м'який на дотик при збільшенні товщини до 2,8-3,0 мм, з приємним грифом і пришитим лицем, без відмину і пухлинуватості.

Після обрізання країв і вимірювання площі, проводились фізико-механічні випробування і хімічний аналіз напівфабрикату (табл. 3.9). 3

Таблиця 3.9 – Результати виробничих випробувань технології фосфонітанідноалюмінієвого дублення для протезних шкір

Показник	Технологія		ГОСТ 1904-82
	розроблена	діюча	
T_{36} напівфабрикату, °С	92	98	–
Товщина шкіри, мм	2,8–3,0	2,8	2,2-2,8
Межа міцності при розтягуванні, МПа	18,2	20,0	не менше 16,0
Відносне видовження, %:			
– при навантаженні 9,8 МПа	42,0	25,0	15,0-30,0
– при розриванні	69,0	—	—
Вміст, %:			
– вологи	15,8±0,5	12,2	11,0-17,0
– мінеральних речовин	2,4±0,2	—	—
– сполук хрому, Cr_2O_3	—	0,9	0,8-1,6
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	8,5±0,3	10,0	9,0-15,0
– загальних водовимивних речовин	3,4±0,3	4,0	не більше 5,0
Число продубу	40,9	50,0	30,0-50,0
рН хлоркалієвої витяжки	5,0	4,5	4,0-5,5
Гідротермічна стійкість, %	70,8	75,0	не менше 70

Примітка. Діюча технологія розроблена АТ «Чинбар» для виробництва юхти лимарно-сідельної

наведених даних впливає, що шкіри, отримані за дослідною технологією, за показниками пружно-пластичних властивостей і хімічного складу відповідають вимогам держстандарту. Однак вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, є дещо нижчим, хоча це не призвело до погіршення фізико-механічних властивостей шкіри.

Відпрацьовані розчини після обробки голини сполуками фосфонію і танідноалюмінієвого дублення аналізували для визначення показників БСК-20 і ХСК, мг O_2 /л. Відношення $БСК / ХСК \geq 0,35$ свідчить про високу здатність до біодеградації, $БСК / ХСК < 0,2$ – про нездатність речовин до біодеградації, а відношення $БСК / ХСК \geq 0,6$ – про можливість очищення стічних вод природнім шляхом, тобто шляхом самоочищення [167]. Для відпрацьованого фосфоніймісткого розчину відношення БСК / ХСК становить 0,49; а для дубильного танідноалюмінієвого розчину 0,58 мг O_2 /л. Такі високі значення цих показників для відпрацьованих розчинів свідчать про високу здатність використаних реагентів до біодеградації.

Упровадження у виробництво безхромової технології із застосуванням сполук фосфонію для підготовки голини до дублення дає можливість не тільки виключити сполуки хрому з виробничого процесу, а й відмовитись від емульсійної обробки перед танідним дубленням. Це сприятиме зменшенню витрати дорогих жирувальних матеріалів у виробництві шкіри на 2,5-3,0 %. Застосування органічних кислот для пікелювання замість сірчаної сприятиме зменшенню вмісту сульфатів у стічних водах, що разом із відсутністю сполук хрому і меншою витратою жирувальних матеріалів підвищить ефективність біологічної очистки стічних вод [277-286]. Отримання шкіряної стружки в якій є сполуки фосфонію, але яка не містить сполук хрому, створить нові можливості для переробки колагенмістких вторинних ресурсів.

Таким чином, розроблені безхромові технології альдегідкремній-танідно-алюмінієвого і фосфонійтанідноалюмінієвого дублення порівняно з технологією хромового чи хромрослинного дублення не тільки забезпечують необхідні фізико-хімічні характеристики напівфабрикату, але й широкий комплекс його експлуатаційних властивостей, зокрема гідротермічну стійкість, опір до дії поту і окислювачів, завдяки використанню танідів, які гідролізуються з попередньою підготовкою як глутаровим альдегідом, так і сполуками фосфонію [287, 288].

3.3 Технології хутрових матеріалів спеціального призначення

Розробка технологій безхромового дублення або зі зменшеною витратою сполук хрому досить актуальна і в хутровому виробництві [289-292]. На споживчому ринку сьогодні користуються підвищеним попитом хутрові вироби побутового та медичного призначення. До них належать килими, ковдри, чохли для сидінь автомобілів, а також комплекти для новонароджених, постільна білизна для лежачих хворих, підстилки для домашніх тварин. Хутрова овчина медичного призначення може використовуватись у двох напрямках:

- вироби з хутрової овчини для людей з обмеженими можливостями руху та лежачих хворих [293, 294] з метою зменшення ризику виникнення пролежнів;

- пов'язки з хутрової овчини для лікування хвороб суглобів, зокрема при лікуванні хвороб колін, ліктів, щиколоток. При цьому терапевтичний ефект досягається завдяки фіксації суглобів, їх захисту від зовнішніх впливів та збереженню постійної температури тіла.

Використання системного підходу до проблеми формування комплексу необхідних споживчих властивостей хутрової овчини медичного призначення дає можливість виділити ряд аспектів при розробці новітніх технологій переробки хутрових шкур [294-297]. По-перше, ретельний відбір сировини за типом, довжиною і тониною шерсті та способом її механічного оздоблення, які є важливою складовою терапевтичного ефекту овчини. По-друге, медичні хутрові вироби мають відповідати підвищеним вимогам до властивостей, які забезпечують високі експлуатаційні характеристики волосяного покриву, його стійкість до дії деяких агресивних середовищ та мікроорганізмів, а також гігієнічність, екологічність виробів та зручність догляду за ними. По-третє, при виборі хімічних матеріалів для обробки хутрового напівфабрикату медичного призначення важливо врахувати їх екологічну безпеку для здоров'я споживача.

Для розробки технології комбінованого дублення овчин підвищеної термостійкості використовували шкури овець напівгрубошерстних порід мокросоленого способу консервування. Гістологічна будова шкірної тканини напівгрубошерстної овчини характеризується відсутністю чіткої межі між сосочковим і сітчастим шарами, оскільки у зоні розташування цибулин і коренів волосу відбувається поступове зменшення товщини пучків колагенових волокон, що забезпечує достатньо міцний зв'язок між сосочковим і сітчастим шарами дерми.

Для формування споживчих властивостей хутрових овчин медичного призначення з урахуванням технологічних, економічних та екологічних вимог передбачається застосування способів дублення зі зниженою витратою сполук хрому або без хромових, при цьому сполуки хрому частково можна замінити сполуками алюмінію чи кремнію [298], а для надання овчинам стійкості до дії поту та прання застосувати попереднє дублення глутаровим альдегідом. Витрата глутарового альдегіду становила від 2 до 4 г/л в розрахунку на чистий продукт при РК 8 за температури 38-40 °С. Дублення проводили мінеральними дубителями при витраті, г/л: сполук хрому – 0,75-7,5 Cr_2O_3 ; сполук алюмінію – 1-2 Al_2O_3 . Загальна тривалість обробки становила 22-24 год.

Відповідно до ГОСТ 4661-76 «Овчина меховая выделанная» межа міцності хутрової овчини має бути не менше 9,8 МПа, а відносне видовження при такому навантаженні не менше 30 %. Тобто за витрати хромового дубителя щонайменше 2,5 г/л можна отримати овчини, які задовольняють вимогам стандарту за пружно-пластичними властивостями і температурою зварювання (табл. 3.10).

Таблиця 3.10 – Фізико-хімічні властивості хутрової овчини

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Витрата сполук хрому, г/л Cr_2O_3	0,75	1,0	1,5	2,5	5,0	7,5
Температура зварювання, °С	80	86	89	110	103	107
Межа міцності при розтягуванні, МПа	11,6	7,8	9,7	12,5	10,5	12,3
Відносне видовження, %:						
– при напруженні 4,9 МПа	86,0	68,0	73,0	106	98	64
– при розриванні	109	70	77	125	114	76
Вміст, %:						
– мінеральних речовин	2,2	4,1	4,5	5,1	5,5	6,6
– сполук хрому, Cr_2O_3	0,3	0,4	0,8	2,8	2,4	2,4
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	7,9	8,6	9,7	14,3	13,6	15,2
– загальних водовимивних речовин	1,5	6,4	8,8	9,6	6,5	10,9
pH водної витяжки	3,8	4,0	3,7	3,7	3,9	3,8

Примітка. У всіх варіантах витрата алюмокалієвих галунів 2 г/л Al_2O_3 , глутарового альдегіду – 4,0 г/л

Встановлено, що суттєве підвищення T_{36} і формування необхідних пружно-пластичних властивостей хутрової овчини пояснюється оптимальним співвідношенням солей хрому і алюмінію 1,25/1,0, як це пропонується за розробленою технологією.

Для отримання хутрової овчини з високою T_{36} та враховуючи підвищені експлуатаційні вимоги до виробів медичного призначення сполуки хрому частково замінили сполуками кремнію, обробка якими

підвищує стійкість волосу до звалювання і тертя, сприяє збереженню виробами привабливого зовнішнього вигляду при експлуатації в несприятливих умовах. Подібні зміни відбуваються в результаті активної взаємодії кератину шерсті з хімічними реагентами різної природи, внаслідок якої можуть утворюватись складні хімічні комплекси зі сполуками металів.

Оскільки кератин волосу під дією різних хімічних реагентів може окиснюватись, відновлюватись чи гідролізуватись, кислотна і лужна ємності кератину волосу на різних стадіях технологічних процесів будуть змінюватись. Кислотну і лужну ємності волосу визначали за кількістю поглинутого волосом 0,1 н розчину кислоти чи лугу, як різницю між титруванням аліквотної частини початкового розчину і розчину після обробки наважки волосу протягом відповідно 48 і 24 год. при звичайній температурі (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Кислотна і лужна ємність волосу овчини комбінованого дублення

Вид обробки	Ємність волосу овчини після дублення, мекв/г			
	альдегідхром-алюмінієвого		Альдегідкремнійхром-алюмінієвого	
	кислотна	лужна	кислотна	лужна
До / після пікелювання	3,2 / 2,4	1,6 / 5,0	3,2 / 2,8	1,6 / 8,8
Дублення глутаровим альдегідом	0,9	3,1	2,4	6,0
– сполуками:				
кремнію	—	—	5,8	6,4
хрому	0,4	2,1	5,2	10,7
алюмінію	6,5	5,3	4,5	10,6

Збільшення як кислотної, так і лужної ємності кератину волосу видубленого хутрового напівфабрикату, може пояснюватись тим, що під час тривалого процесу пікелювання-дублення в кислому середовищі зменшується щільність коркового шару волосу внаслідок часткової деструкції міжволоконних речовин, що протікає одночасно з процесом структурування кератину. Це призводить до підвищення проникності волосу для хімічних реагентів, і, як наслідок, до збільшення кислотної і лужної ємності. Наведені дані свідчать про те, що в процесі пікелювання збільшується кислотність волосу в результаті взаємодії кислоти з вільними аміногрупами макромолекул білка. При цьому кислотна ємність зменшується до 2,4-2,8 мекв/г, а лужна збільшується до 5,0-8,8 мекв/г. Під час дублення при взаємодії з глутаровим альдегідом відбувається процес структурування кератину, через що кислотна і лужна ємність кератину зменшуються.

Після обробки овчини сполуками хрому внаслідок взаємодії з поліпептидами кератину структура останнього збагачується функціональними групами кислотного характеру, що зумовлює підвищення його лужної ємності. Збільшення кислотної ємності кератину після дублення сполуками кремнію можна пояснити тим, що в результаті такої взаємодії кератин збагачується функціональними групами лужного характеру, наприклад ОН. Тобто внаслідок органічномінерального дублення хутрової овчини частина дубильних сполук поглинається і зв'язується кератином волосу з утворенням хімічних зв'язків різних типів, що позитивно впливає на міцність волосу, стійкість до звалювання і тертя.

Для поліпшення фізико-хімічних властивостей хутрового напівфабрикату та інтенсифікації процесу дублення поряд з алюмокалієвими галунами як сполуки алюмінію використали алюмінієвий дубитель *Lutan* (BASF, Німеччина), який має основність 50 %, містить 16 % Al_2O_3 , а для маскування застосували препарат *Bascal S* (BASF, Німеччина), що являє собою суміш аліфатичних дікарбонових кислот. Встановлено [85], що застосування препарату *Bascal S* як маскувальних речовин в кінці процесу пікелювання або на початку дублення поліпшує зв'язування сполук хрому і сприяє підвищенню T_{36} напівфабрикату.

Попереднє дублення хутрової овчини проводили в баркасі на відпрацьованому пікельному розчині з додаванням мурашиної кислоти, поверхнево-активних речовин, жирової емульсії аніон-активних матеріалів і глутарового альдегіду 4 г/л в розрахунку на технічний продукт при РК 8 за температури 38-40 °С. Через 2 год. проводили *основне дублення-жирування*. Для цього додавали попередньо нейтралізований метасилікат натрію 2 г/л SiO_2 , через 2 год. – хромовий дубитель 1,5-2,5 г/л Cr_2O_3 , ПАР і жирову емульсію аніонактивних матеріалів, а ще через 2 год. – сполуки алюмінію 2-2,5 г/л Al_2O_3 . Тривалість обертання 2 год. Для підвищення основності додавався форміат і бікарбонат натрію (розведений водою 1/10 в три прийоми), відповідно 2 і 1 г/л. Загальна тривалість обробки 22-24 год. рН дубильного розчину в кінці дублення – 3,8-4,0. Як контрольний варіант використали хутрову овчину, оброблену за типовою методикою.

Овчини для підстилок повинні мати не тільки підвищену термостійкість, а й стійкість до дії поту, сечі і прання. Оскільки за температури 70 °С гине більшість бактерій, патогенних мікроорганізмів, вірусів, для дезінфекції овчин достатньо 6 хв. прання за температури 80 °С та 9 хв. прання за температури 60 °С із застосуванням спеціальних бактерицидних засобів [299]. Якщо овчини використовуються у лікуванні

інфекційних хворих, їх потрібно прати окремо від інших. Стійкість хутрової овчини до прання визначали за зміною T_{36} і фізико-хімічних характеристик напівфабрикату після п'ятикратного прання впродовж 10 хв. за температури 60 °C із застосуванням неіоногенних ПАР, ретельного промивання водою і висушування (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Вплив прання на властивості хутрової овчини

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	Конт- рольний
Сполуки хрому, г/л Cr_2O_3	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5
Lutan, г/л Al_2O_3	2,0	—	2,5	—	—
Алюмокалієві галуни, г/л Al_2O_3	—	2,0	—	2,5	—
Bascal S, г/л	0,5	—	0,5	—	—
Метасилікат натрію, г/л SiO_2	—	—	2,0	2,0	—
Температура зварювання, °C	<u>107</u> 97	<u>105</u> 95	<u>112</u> 105	<u>110</u> 106	<u>90</u> 78
Межа міцності при розтягуванні, МПа	<u>13,7</u> 15,7	<u>12,5</u> 15,4	14,1 15,7	<u>10,8</u> 14,3	<u>11,6</u> 8,5
Видовження при навантаженні 4,9 МПа, %	<u>86,0</u> 75,0	<u>106</u> 112	72,0 64,0	<u>110,0</u> 73,0	<u>46,0</u> 32,0
Видовження при розриванні, %	<u>111,0</u> 97,0	<u>125</u> 125	<u>102,0</u> 91,0	<u>132,0</u> 116,0	<u>81,0</u> 75,0
Стійкість до прання, %	114,5	123,2	111,3	132,4	73,2
Вміст, %, мінеральних речовин	<u>6,8</u> 5,0	<u>5,1</u> 3,8	6,1 4,7	<u>6,7</u> 3,3	<u>3,6</u> 2,2
– сполук хрому, Cr_2O_3	<u>2,7</u> 2,0	<u>2,6</u> 1,4	<u>1,8</u> 0,8	<u>1,2</u> 0,7	<u>0,54</u> 0,38
– сполук алюмінію, Al_2O_3	<u>3,2</u> 2,5	<u>2,2</u> 1,7	<u>2,6</u> 1,3	<u>3,9</u> 1,8	—
– сполук кремнію, SiO_2	—	—	<u>1,09</u> 0,52	<u>0,82</u> 0,47	—
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	<u>9,9</u> 6,6	<u>12,3</u> 9,7	<u>12,4</u> 10,3	<u>12,8</u> 7,9	<u>11,7</u> 7,4
pH водної витяжки	<u>4,5</u> 4,2	<u>4,2</u> 3,5	<u>4,2</u> 3,8	<u>4,0</u> 3,6	<u>3,8</u> 3,6

Примітка. У числівнику і знаменнику значення показників до і після прання

Під час прання відбувається вилучення зі шкірної тканини овчини мінеральних речовин, у тому числі дубителів, речовин, які екстрагуються органічними розчинниками тощо. Це призводить до зміни T_{36} та фізико-механічних характеристик хутрової овчини.

Після прання спостерігається зменшення еластичності шкірної тканини, збільшується її жорсткість, що позначається на межі міцності при розтягуванні. Однак, овчина всіх дослідних варіантів обробки має вищу стійкість до прання ніж овчина контрольного варіанта. Та якщо зміни фізико-механічних характеристик хутрової овчини не виходять за межі допустимих за нормативно-технічною документацією, то зниження T_{36} хутрової овчини, призначеної для медичних виробів, більш як на 5 °C недопустиме. Цьому критерію відповідає технологія альдегідкремній-хромалюмінієвого дублення із застосуванням алюмо-калієвих галунів як сполук алюмінію, і метасилікату натрію, як сполук кремнію. Враховуючи значення T_{36} , фізико-хімічні характеристики овчини, її стійкість до прання та екологічні вимоги, як оптимальний вибраний спосіб обробки [619-621], що передбачає витрату, г/л: глутарового альдегіду – 4, сполук кремнію – 2,0 SiO_2 , сполук хрому – 1,5 Cr_2O_3 , алюмокалієвих галунів – 2,5 Al_2O_3 .

Розроблену технологію можна зарахувати до екологічно орієнтованих, оскільки витрата сполук хрому зменшується вдвічі порівняно з типовою технологією отримання хутрових овчин підвищеної термостійкості. При цьому T_{36} ання хутрової овчини на 25 °C вища.

На відміну від хутрової овчини, призначеної для виготовлення підстилок, до хутрової овчини для виготовлення пов'язок на колінні та ліктьові суглоби висуваються дещо інші вимоги. Оскільки експлуатація пов'язок на суглоби не передбачає прання, то до термостійкості такої хутрової овчини підвищені вимоги не висуваються. Насамперед, хутрові овчини для виготовлення пов'язок повинні мати високі формоутворюючі властивості, бути достатньо міцними, м'якими, але не тягучими. Для надання хутровому напівфабрикату формоутворюючих властивостей застосували танідне дублення [303], а стійкість до дії поту забезпечувалась глутаровим альдегідом при основному дубленні рослинними дубителями окремо чи разом зі сполуками алюмінію. Найвищу T_{36} 85 °C має напівфабрикат хутрової овчини, оброблений сполуками алюмінію у кількості 2 г/л Al_2O_3 при витраті відповідно танідів 15 і глутарового альдегіду 4 г/л.

Порівняльну характеристику розроблених технологій для хутрової овчини медичного призначення наведено в табл. 3.13. З наведених даних видно, що фізико-хімічні характеристики отриманого напівфабрикату, за винятком вмісту сполук хрому, відповідають вимогам нормативно-технічної документації до овчини хутрової. Згідно з

вимогами держстандарту, вміст сполук хрому в шкірній тканині хутрової овчини повинен бути не більше 1,8 % за витрати сполук хрому 1,5 г/л Cr_2O_3 , що передбачається за типовою технологією для досягнення T_{36} щонайменше 70 °С. Вищий вміст сполук хрому, ніж вимагається за держстандартом, пояснюється потребою досягнення T_{36} щонайменше 110 °С.

Таблиця 3. 13 – Порівняльна характеристика технологій виробництва хутрової овчини медичного призначення

Показник	Технологія дублення		ГОСТ 4661-76
	альдегід-кремнійхром-алюмінієвого	альдегідтанідно-алюмінієвого	
T_{36} , °С	110	85	≥70
Межа міцності при розтягуванні, МПа	12,5	9,8	≥9,8
Відносне видовження, %	106	81	≥30
– при навантаженні 4,9 МПа	125	86	—
Вміст, %:			
– вологи	13,0	11,5	≤14
– мінеральних речовин	5,1	5,1	≤8,0
– сполук хрому, Cr_2O_3	2,8	—	0,8-1,8
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	14,3	5,3	10-20
– вміст загальних водовимивних речовин	9,6	3,6	—
pH водної витяжки	4,0	4,0	4,0-7,5

Отже, кожен з розроблених технологій може бути використано для виробництва хутрових овчин різного медичного призначення [304, 305]. Упровадження розроблених технологій у виробництво забезпечить отримання продукції нового асортименту, що розширить можливості вітчизняної медицини у лікуванні та реабілітації хворих.

Таким чином, розроблені на підставі уточнених механізмів взаємодії колагену дерми з дубителями різної природи сучасні ресурсозбережні технології переробки шкур тварин на хутро та шкіру дають можливість ефективно використовувати шкіряно-хутрову сировину та розширити асортимент готових шкір та хутра. Встановлені механізми формування та стабілізації властивостей шкірної тканини та

волосяного покриву під час різних обробок забезпечують отримання хутрового і шкіряного напівфабрикату із заданими властивостями, а також надають можливість коригувати споживчі властивості шкіри та хутра залежно від кон'юнктури ринку.

Обробка голини глутаровим альдегідом чи сполуками фосфонію для підготовки до танідного дублення забезпечує:

- формування стійкості шкіри до дії поту, прання і окиснення під час старіння у разі застосування для основного дублення танідів, що гідролізуються;

- підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми у разі застосування для основного дублення танідів, що конденсуються.

За масової частки глутарового альдегіду в дубильній композиції від 32 до 35 % забезпечується формування термостабільних мінерально-органічних дубильних комплексів у міжфазному просторі колагену дерми, що зумовлює ефективне зв'язування дубильних сполук з колагеном і сприяє формуванню комплексу поліпшених властивостей шкіри та хутра (стійкості до дії поту, прання і окиснення).

Дублення голини сполуками кремнію після попередньої обробки глутаровим альдегідом запобігає їх надлишковій фіксації, що забезпечує отримання шкіри та хутра з необхідними пружно-пластичними властивостями.

Застосування під час хромового дублення хітозану забезпечує ефективну взаємодію сполук хрому з колагеном дерми через підвищення ступеня структурування останнього, що сприяє отриманню шкіри з вищою T_{36} , з необхідними пружно-пластичними властивостями, зі зменшеною в 1,5-2 рази витратою сполук хрому.

Зменшення вдвічі витрати хромового дубителя в результаті застосування глутарового альдегіду, сполук алюмінію і кремнію забезпечить отримання хутрового напівфабрикату з високою гідротермічною стійкістю порівняно з типовою технологією. При цьому T_{36} овчини на 25 °C вища.

Розроблені технології комбінованого органічно-мінерального дублення мають такі переваги [306]:

- застосування органічних речовин для підготовки голини до дублення сприяє зменшенню вмісту твердих речовин у стічних водах порівняно з традиційними хромовими технологіями. При цьому тверді і напівтверді відходи не містять сполук хрому, що суттєво спрощує їх переробку і розширює можливості повторного використання;

– застосування сполук фосфонію для підготовки голини до дублення серед екологічних переваг має низьку акватоксичність трисгідроксиметилфосфін оксиду, що утворюється при окисненні сполук фосфонію при потраплянні останніх у навколишнє середовище;

– використання сполук кремнію замість токсичних сполук хрому сприятиме зниженню екологічного навантаження на довкілля завдяки тому, що наявність кремнієвих сполук в стічних водах шкіряного виробництва не викликає таких труднощів з їх очищення, як наявність сполук хрому. Крім того, сполуки кремнію набагато дешевші за сполуки хрому, що сприятиме зниженню собівартості шкір та поліпшенню економічної ситуації на підприємствах галузі.

Касьян Е. Є.

4 ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ

Отримання високоякісних конкурентоспроможних шкіряних матеріалів передбачає використання ефективних, ресурсозбережних і високопродуктивних технологій оздоблення. Однак аналіз існуючих технологій оздоблення, і насамперед, покривного фарбування, свідчить про їх недостатню ефективність, оскільки вони не завжди забезпечують отримання покриття високої якості, показники якого задовольняли б сучасні технологічні та експлуатаційні вимоги. Крім того, використання існуючих технологій оздоблення пов'язано із застосуванням великої кількості різноманітних оздоблювальних матеріалів, складністю приготування покривних композицій і трудомісткістю багаторазового нанесення покривних фарб.

Порівняльним аналізом результатів дослідження експлуатаційних властивостей покриттів на основі полімерів різної природи встановлено, що найперспективнішими композиціями є водні системи акрилових і поліуретанових плівкоутворювачів та їх сумішей [307-309]. Тому створення нових плівкоутворювачів, здатних надати покриттю підвищених адгезійних властивостей, має відбуватися на основі акрилових та уретанових складових.

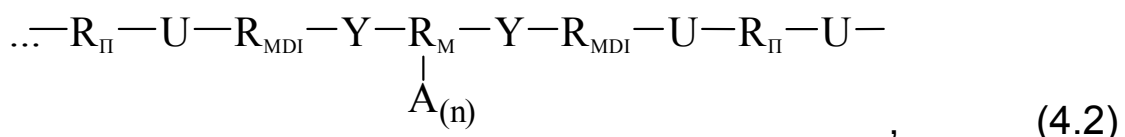
4.1 Створення уретанових та акрилоуретанових полімерів для оздоблення шкіряних матеріалів

Перспективним шляхом отримання полімерів з підвищеною адгезійною міцністю є введення до їх складу різних реакційноздатних функціональних груп при синтезі полімерів або в процесі приготування покривних композицій та використання як лінійних поліуретанів (ПУ), так і здатних до реакційного просторового структурування [310-318].

При синтезі ПУ потрібно використовувати реагенти з численними функціональними групами різної природи, певна частина яких після синтезу полімеру залишається вільною і здатною до взаємодії з активними центрами шкіряного напівфабрикату та іншими неколагеновими складовими.

4.1.1 Отримання структурно забарвлених поліуретанів

Перспективними оздоблювальними матеріалами можна вважати забарвлені поліуретанові сполуки з хімічно зв'язаними азобарвниками. Схематично будову таких структурно забарвлених поліуретанів (СЗП) можна подати так:



де R_{MDI} – радикал макродіізоціанату; R_{Π} – радикал подовжувача ланцюга; U – угруповання (уретанове, сечовинне, амідне), що виникає в результаті взаємодії макродіізоціанату з подовжувачем; R_M – модифікатор з n активними групами; Y – угруповання, що виникає в результаті взаємодії макродіізоціанату з модифікатором; A – активна група модифікатора.

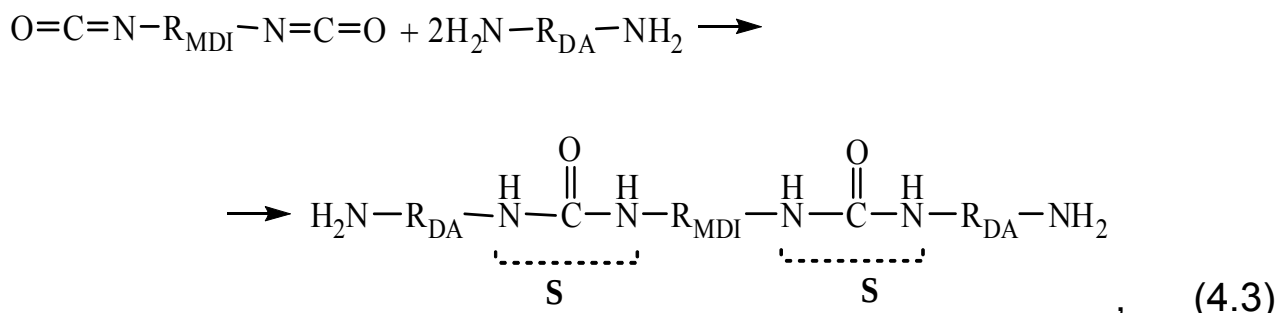
У ролі такого модифікатора можуть бути використані азобарвники, що містять у своєму складі додаткові функціональні групи, зокрема гідроксильні, карбоксильні та аміногрупи.

Використання при синтезі надлишку MDI дасть можливість отримати розгалужену просторову структуру, яка також буде вміщувати в бічних ланцюгах активні групи X , що матимуть підвищену рухливість, і завдяки своєму розташуванню здатні до взаємодії як з активними центрами шкіряного напівфабрикату, так і з сусідніми ланцюгами полімеру.

Структурно забарвлені поліуретани, які раніше називалися забарвленими поліуретанами ЗПУ, отримують у дві стадії шляхом заміни в процесі синтезу частини подовжувача діаміну азобарвниками, кількість яких підібрана в еквімолярному співвідношенні з перед полімером MDI [319].

На першій стадії синтезу утворюється ізоціанатний компонент шляхом взаємодії подовженого діізоціанатом олігоокситетраметиленгліколя до молекулярної маси (м.м.) 2180 з двома молекулами толуїлендіізоціанату (ТДІ) при температурі 80-85 °С і перемішуванні в реакторі. Спочатку відбувається подовження олігоетеру (ОЕ) м.м. 1000 за допомогою ТДІ та подальша його взаємодія з ТДІ у співвідношенні $OE/TDI=2/3$, у результаті чого отримують передполімер за схемами 4.1 і 4.2.

Для синтезу незабарвленого поліуретану макродіізоціанат MDI, що містить на кінцях ланцюга активні ізоціанатні групи, подовжують за допомогою діаміну (DA):



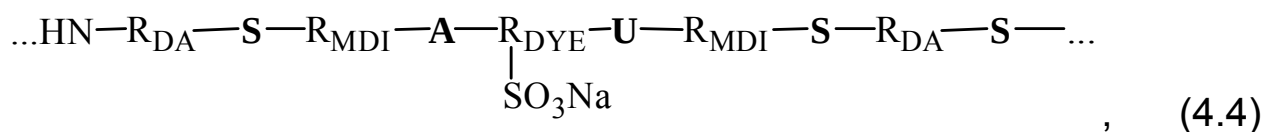
де R_{MDI} – радикал макродіізоціанату, R_{DA} – радикал діаміну, S – сечовинні групи.

Для отримання забарвлених поліуретанів на другій стадії синтезу виконують подовження ланцюга ізоціанатного компонента діамінодихлордифенілметаном спільно з азобарвником, кількість якого становить 1-10 % маси одержаного забарвленого поліуретан-сечовинного полімеру [320]. Подовження ланцюга проводять в диметилформаміді [321] при температурі 60-80 °С.

Спектральними дослідженнями встановлено наявність хімічної взаємодії MDI з азобарвниками з утворенням численних амідних, уретанових і сечовинних зв'язків у структурі СЗП [322-327]. Хімічна взаємодія азобарвників з передполімером призводить до конформаційних перетворень у структурі модифікованих ПУ.

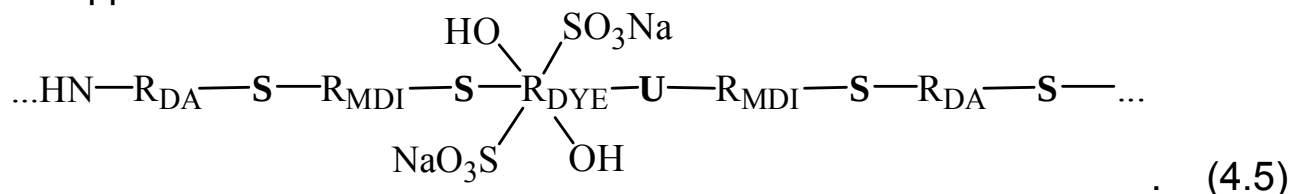
При синтезі структурно забарвлених поліуретанів характер утворених зв'язків залежить від природи барвника і кількості наявних у ньому функціональних груп. Так, карбоксильні групи барвників з MDI здатні утворювати амідний (А) зв'язок, гідроксильні – уретановий (U), а аміногрупи – сечовинний (S). частина Дослідження СЗП з різним вмістом барвникової складової підтвердили вплив природи і кількості останньої на хімічні взаємодії в СЗП.

У результаті синтезу СЗП за участю барвахрому коричневого Ж чи інших, що містять лише гідроксильні та карбоксильні групи, можна отримати сполуки, молекули яких містять фрагменти полімерного ланцюга [327]:

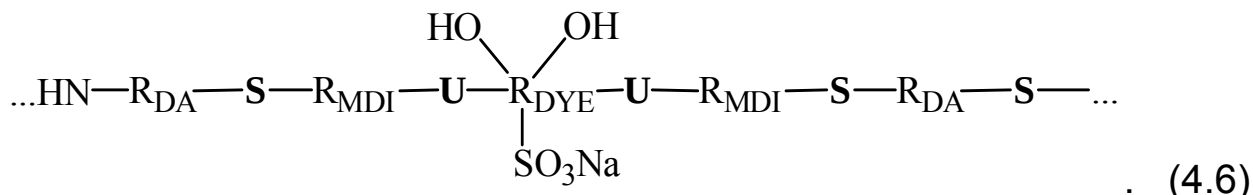


де R_{DYE} – радикал азобарвника.

У II варіанті синтезу за участю аніонного темно-зеленого найбільшу активність проявляють угруповання Амід II, Амід III і Амід I при деякому зниженні активності зв'язку C–O–C, що підтверджує утворення в полімері переважно сечовинних та дещо меншою мірою уретанових угруповань. Тому застосування для синтезу ЗПУ барвників, що містять гідроксильні та аміногрупи, дає можливість отримати полімерний ланцюг з таким фрагментом:



У разі використання для синтезу барвника аніонного коричневого 5Ж (схема 4.6) найбільшу активність мають групи C–O та C=O уретанового зв'язку. При цьому утворюються уретанові зв'язки з фрагментами:



Фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження показали, що використання аніонних азобарвників різних молекулярних мас і кольорів дає можливість отримати структурно забарвлені плівки з невисоким розривним напруженням та великою деформаційною здатністю. Сформовані плівки СЗП при температурі 60 °С мають підвищену міцність, стійкі до дії води і низьких температур [328].

Властивості азобарвника, використовуваного при синтезі, зокрема його молекулярна маса (табл. 4.1) та природа й кількість функціональних груп, помітно впливають на фізико-механічні характеристики отриманих плівок (табл. 4.2) [329, 330]. При цьому утворюються плівки більшої міцності та меншої деформаційної здатності.

Таблиця 4.1 – Характеристика розчинів структурно забарвлених поліуретанів

№ п/п	Полімер–барвник	Характеристична в'язкість	м.м.	Сухий залишок, %
1	ЗПУ-1АТЗ	0,56	30800	41,3
2	ЗПУ-1БКЧ	0,45	21 400	36,4
3	ЗПУ-1БО	0,44	21 900	34,5
4	ЗПУ-1БКЖ	0,47	24 100	30,3
5	ЗПУ-5БКЖ	0,42	20 500	37,4
6	ЗПУ-7БКЖ	0,43	23 300	34,7
7	ЗПУ-10БКЖ	0,45	22 700	37,6

Таблиця 4.2 – Вплив умов формування на властивості полімерних плівок

Барвник		σ_{100} , МПа		σ_p , МПа		ε_p , %	
		при температурі, °C					
назва	м.м.	20	60	20	60	20	60
Аніонний синій	637	0,66	0,83	1,40	1,67	1130	1040
Аніонний жовтий Ч	710	0,7	0,84	1,42	1,70	1120	1030
Аніонний темно-зелений	863	0,73	0,88	1,50	1,80	1090	1010
Барвахром коричневий 2Ч	352	0,52	0,62	1,30	1,56	1190	1110
Барвахром жовтий 5Ч	393	0,54	0,65	1,32	1,58	1180	1080
Барвахром коричневий Ж	463	0,57	0,68	1,36	1,63	1170	1070
Поліуретан без барвника	—	0,85	0,97	1,85	2,12	990	890

Природа і вміст барвникової складової помітно впливають на фізико-механічні показники отриманих СЗП. При цьому відбувається конформаційне зміцнення структури отриманих полімерів в інтервалі від 0,5-1 до 6-7 % вмісту барвникової складової за рахунок утворення міцних компактних зшивок за участю активних функціональних груп MDI й азобарвника. Також спостерігається взаємозв'язок між молекулярними масами отриманих полімерів та азобарвників, однак вміст барвникової складової в полімері істотно не впливає на його молекулярну масу.

У досліджуваних СЗП утворення міцних зв'язків між барвником і полімером також підтверджується водостійкістю досліджуваних матеріалів, що полягає в стійкості отриманих полімерних плівок до промивання у воді в динамічних умовах протягом 8 год. при температурі 20 та 60 °С. При цьому, набухання плівок СЗП у воді через дві години становить 5,8 %, а через добу – 9,6 %.

Забарвлені поліуретани мають високу морозостійкість. Плівки самого ПУ є найменш стійкими до дії низьких температур. Зі збільшенням молекулярної маси барвникової складової морозостійкість СЗП зростає несуттєво.

Отже, азобарвник, впроваджуючись у макромолекулярний ланцюг ПУ, сприяє формуванню високоеластичної і рухомої структури полімеру, не звужуючи при цьому його інтервалу високоеластичності.

Диспергуванням розчинів досліджуваних полімерів із застосуванням емульгатора ОС-20 і стабілізатора казеїну отримано дисперсії СЗП з високою кінетичною стійкістю. Збільшення частки барвникової складової в полімері сприяє значному зростанню стабільності дисперсії СЗП. Особливо помітно цей показник зростає при вмісті барвникової складової в полімері понад 5 % [330]. Найкраща стабільність дисперсії (понад 30 діб) досягається при використанні емульгатора ОС-20 в

кількості 5 % та стабілізатора казеїну – 0,75 % маси полімеру. Зростання частки барвникової складової у забарвленому поліуретані сприяє також підвищенню його гідрофільності.

Проведено оптимізацію процесу диспергування та визначено параметри, що забезпечують отримання стабільних дисперсій СЗП. Найвищі показники стійкості дисперсій до розшарування отримано за наступних умов: витрата емульгатора – 5,8...6,2 %; тривалість диспергування – 1,40...1,45 год.; частка барвникової складової в полімері – 9,4...9,6 %; рН дисперсійного середовища – 5,5...6,5 [330].

Отже, при диспергуванні розчинів структурно забарвлених поліуретанів при оптимальних умовах забезпечується необхідний бар'єр флокуляції і, відповідно, висока стабільність утворених дисперсій при зменшених витратах емульгатора.

При тривалому (протягом року) збереженні новостворених дисперсій СЗП спостерігається лише ледь помітне розділення фаз, і аж ніяк не коагуляція дисперсій полімерів. Інтенсивне механічне перемішування дисперсій протягом кількох хвилин дає можливість поновити їх стабільність до 15-20 діб.

Помітне розділення фаз при збереженні дисперсій свідчить про поступове зростання сил взаємного притягання глобул дисперсій, зниження їх електростатичного бар'єра флокуляції, і, як наслідок, часткове ослаблення структурно-механічної міцності адсорбційних шарів емульгатора, значення якої у результаті подальших механічних впливів при перемішуванні поновлюється до початкового рівня [331].

Очевидно, при збереженні досліджуваних дисперсій полімерів змінюється їх електрокінетичний потенціал та відбувається частковий перерозподіл і перегрупування ліофільних груп емульгатора, внаслідок чого й спостерігається певне зниження колоїдної стійкості дисперсій СЗП.

За допомогою реологічних досліджень встановлено, що дисперсії СЗП є псевдопластичними рідинами, характер течії яких при високих швидкостях зсуву наближається до квазіньютонівських рідин. В'язкість дослідних дисперсій істотно знижується при малих швидкостях зсуву, стабілізуючись при швидкостях понад 250-300 с⁻¹. При цьому вміст барвникової складової в СЗП помітно впливає на реологічні властивості дисперсій [330, 331].

Дисперсії СЗП набувають регулярної структури та гомогенізуються протягом 24 год. При подальшому збереженні вони не змінюють структурно-механічних властивостей, що має важливе практичне значення для приготування покривних фарб та формування покриття на

шкірі. Залежно від вмісту барвника в ЗПУ стабілізація спостерігається при значеннях в'язкості 40-185 мПа·с для свіжоприготовлених та 12-33 мПа·с після місячного збереження. При цьому для дисперсій з різним вмістом азобарвника зберігається загальний характер залежностей напруження–швидкість, тобто максимальні напруження і в'язкість проявляються у дисперсій ЗПУ-5 і ЗПУ-7,5, а у дисперсії ЗПУ-1 ці показники є мінімальними.

Встановлений характер залежності реологічних властивостей від складу і умов утворення обумовлений утворенням щільних і компактних адсорбційних шарів навколо глобул дисперсій полімерів за участю сульфогруп та активних груп зв'язаного з полімером барвника, а також активних груп емульгатора і стабілізатора. Більш стабільне й міцне міцелоутворення сприятиме зниженню ймовірних взаємодій між глобулами полімерів за рахунок зростання енергії відштовхування заряджених частинок.

Термічні дослідження засвідчили високу термостійкість СЗП, що проявляється вищими значеннями температур початку T_n та максимальної швидкості $T_{mш}$ термодеструкції, меншою втратою маси при цьому та суттєво вищою енергією активації E_a термодеструкційного процесу порівняно з вихідним поліуретаном (табл. 4.3) [332].

Таблиця 4.3 – Термогравіметричні показники термоокиснювальної деструкції

Вид зразка	Температура, °C		Δm при $T_{мш}$, %	E_a , кДж/моль			
	T_n	$T_{мш}$		стадія			сумарна
				II	III	II+III	
ПУ	150	395	57	148	205	353	477
ЗПУ-1АТЗ	230	409	60	199	150	349	609
ЗПУ-1БКЧ	237	417	60	163	185	348	668
ЗПУ-1БО	240	413	58	182	168	350	651
БКЖ	48	512	40	20	67	87	187
ЗПУ-1БКЖ	225	407	58	175	183	358	545
ЗПУ-5БКЖ	253	414	58	203	193	396	706
ЗПУ-10БКЖ	256	413	58	194	190	384	689

Показано, що показники $T_{mш}$ і сумарної E_a термічного розпаду СЗП ряду ЗПУ-1 з різною барвниковою складовою тісно корелюють ($r = 0,89-0,96$) з питомою енергією когезії E'_{koges} молекул відповідних барвників, розрахованою як сумарна енергія когезії усіх функціональних груп, що припадає на одне ароматичне кільце молекули барвника. Сумарна енергія активації II і III стадій розпаду $E_a(II+III)$ майже однакова для всіх ЗПУ-1 і залежить від вмісту барвникової складової. Тобто,

хімічна активність і вміст барвникової складової позитивно впливають на ентальпію системи і термостійкість полімерів.

Калориметричними дослідженнями встановлено вплив природи і вмісту барвникової складової в полімерах на їх теплоємність C_p і температуру склування T_c (табл. 4.4). Зростання частки барвникової складової посилює нерегулярність структури СЗП, що викликає зміну характеру розподілу міжмолекулярних зв'язків, сприяє розширенню інтервалу релаксації та зниженню T_c полімерів, а також позитивно впливає на підвищення температури текучості T_m , зростання термостійкості та розширення температурного інтервалу еластичності (ТІЕ) СЗП [332, 333].

Таблиця 4.4 – Теплофізичні властивості полімерних плівок

Полімер – барвник	Молекулярна маса		ΔC_p , (Дж/г·град)	T_c , °C, початкова	T_c , °C, кінцева	T_c , °C	T_m , °C
	ЗПУ	барв- ника					
ПУ	19600	—	0,31	–53	–30	–47,5	155
ЗПУ-1АТЗ	30800	863	0,83	–54	–32	–43,0	160
ЗПУ-1БО	21900	426	0,45	–64	–28	–46,0	152
ЗПУ-1БКЧ	21400	352	0,40	–62	–32	–47,0	157
ЗПУ-1БКЖ	24100	463	0,46	–56	–33	–44,5	160
ЗПУ-5БКЖ	20500	463	0,38	–60	–33	–46,5	165
ЗПУ-7БКЖ	23300	463	0,46	–61	–35	–48,0	160
ЗПУ-10БКЖ	22700	463	0,44	–64	–40	–52,0	158

Встановлено залежність теплофізичних показників від молекулярних мас полімеру й азобарвника [333, 334], частки барвникової складової в полімері та природи й числа функціональних груп у структурі барвника, а також визначено взаємозв'язок між цими показниками.

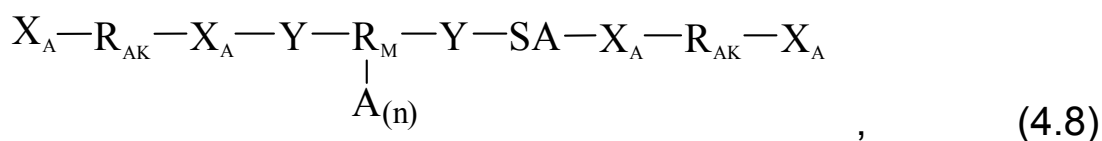
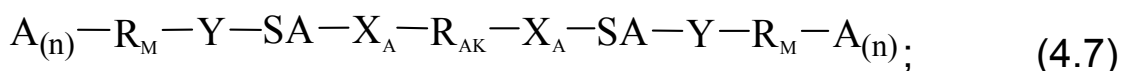
Таким чином, отримано та досліджено новостворені структурно забарвлені поліуретани. Комплексом незалежних інструментальних методів встановлено хімічну взаємодію між уретановою і барвниковою складовими структурно забарвлених поліуретанів.

4.1.2 Отримання полімерних композицій на основі модифікованих акрилатів і акрилоуретанів

В зв'язку з широким використанням акрилових полімерів при оздобленні шкіри значний інтерес можуть становити матеріали, отримані шляхом модифікації для підвищення їх технологічних та

експлуатаційних властивостей. Хімічна модифікація акрилових полімерів шляхом введення в структуру макромолекули певної кількості активних груп дасть можливість змінювати фізико-механічні характеристики поліакрилатів та розширити їх температурний інтервал еластичності.

У наведених нижче структурних схемах (4.7), (4.8) модифікованих акрилових полімерів радикали R_{AK} забезпечують достатню рухливість полімерних ланцюгів при утворенні адгезійного контакту. Групи X_A акрилату створюють передумови, необхідні для взаємодії з модифікатором R_M та структуруючим агентом SA . Кінцеві групи A забезпечують підвищення реакційної здатності макромолекул, тобто збільшення щільності міжфазних хімічних зв'язків. Структуруючий агент має подвійну функцію: для регулювання фізико-механічних характеристик покривної плівки; а також може розглядатись як проміжна ланка для забезпечення міцного хімічного зв'язку між поліакрилатом і модифікатором.



де R_{AK} – радикал співполімеру акрилату; X_A – функціональна група акрилату; SA – структуруючий агент; R_M – модифікатор з n активними групами; Y_M – функціональна група модифікатора, що бере участь у взаємодії; A_M – активна група модифікатора.

При цьому модифікатор може розташовуватись або всередині полімерного ланцюга адгезійного матеріалу, або ж приєднуватись на його кінцях. У другому варіанті на кінцях полімеру можуть бути розміщені також реакційноздатні групи акрилату.

Згідно зі структурними моделями (4.7), (4.8) для модифікації вибрано полімери, що містять активні карбоксильні групи, зокрема поліакрилат МБМ-3 і поліакрилоуретан Німавел-26 (Росія), структуруючі агенти комплексні сполуки хрому ОСХ і титану СТА, колагенові продукти й азобарвники. Модифікація акрилових плівкоутворювачів колагеновими продуктами спільно з ОСХ і СТА забезпечує отриманим полімерам високі показники міцності, еластичності й водостійкості [335] завдяки взаємодії між функціональними групами колагенових продуктів, структуруючих агентів і полімерних ланцюгів.

Дослідження реологічних властивостей полімерних композицій різного складу свідчить про помітну взаємодію колагенових продуктів з

полімером, внаслідок чого блокується частина його активних груп і макромолекулярні ланцюги при певному вмісті КП зберігають свою рухливість, яка надалі поступово зменшується. Кращий ефект модифікації проявляється при застосуванні структуруючого агента ОСХ – 1-1,5 % та продукту ФКП – 10-15 %.

Модифікація поліакрилоуретанів продуктами ОСХ й СТА разом з азобарвниками дає можливість отримати плівкоутворювачі з активними функціональними групами, здатними до взаємодії при формуванні покриття на шкірі [336]. Кінетичні залежності колоїдно-хімічних властивостей модифікованих композицій свідчать про структурні зміни в модифікованих плівкоутворювачах, викликані взаємодією між полімером, структуруючим агентом і азобарвником.

Структурування акрилових і акрилоуретанових плівкоутворювачів дає можливість регулювати фізико-механічні та фізико-хімічні властивості полімерів, що забезпечує отримання покриття на шкірі з необхідними експлуатаційними характеристиками.

За допомогою ІЧ-спектрального аналізу показано, що модифікація поліакрилатів структуруючими агентами і колагеновими продуктами створює умови для виникнення амідних зв'язків між карбоксильними групами полімеру і аміногрупами КП та численних водневих зв'язків і зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса за участю іонізованих карбоксильних, аміно-, етерних і пептидних груп колагенових продуктів, активних груп СА та карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3. Продукт ОФКП сприяє утворенню набагато більшої кількості водневих зв'язків за рахунок кращого вивільнення кисневмісних і водневмісних груп, здатних утворювати водневі зв'язки різної конфігурації.

У процесі модифікації поліакрилоуретанів структуруючими агентами й азобарвниками утворюються координаційні та водневі зв'язки за рахунок взаємодії їх функціональних груп з активними групами модифікаторів [337]. Запропонований тип взаємодії в системі полімер–структуруючий агент–барвник дає можливість здійснювати регульовану модифікацію з метою отримання плівкоутворювальних матеріалів і покриттів на їх основі з прогнозованими експлуатаційними властивостями.

Карбоксильні групи азобарвника та полімерного плівкоутворювача впроваджуються у внутрішню сферу структуруючого агента, утворюючи координаційні зв'язки з атомами комплексоутворювача.

Азобарвники, що містять гідроксильні та аміногрупи, можуть одночасно взаємодіяти з комплексоутворювачем структуруючого агента та карбоксильними групами плівкоутворювача, додатково структуруючи полімер. При цьому частина карбонільних груп не входить до

внутрішньої координаційної сфери СА і активні C=O та NH-групи взаємодіють з утворенням зв'язку $R-(C=O)-NH-(-D-)$. Ймовірність такої міжмолекулярної взаємодії підтверджується [338-340] результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень.

Термодеструкція модифікованих поліакрилатів і поліакрилоуретанів відбувається повільніше, з набагато більшими енергетичними витратами, що також свідчить про фізико-хімічну модифікацію полімерів за рахунок утворення додаткових зв'язків між активними групами полімерів і модифікаторів. Це дає підстави очікувати виникнення такої ж взаємодії в структурі дерми при покривному фарбуванні шкір модифікованими композиціями.

Підвищення температури склування на 3-6 °C і температури текучості на 6-12 °C модифікованих полімерних і композиційних плівок порівняно з поліакрилатом також свідчить про їх зміцнення за рахунок утворення додаткових зв'язків у системі полімер-колагеновий продукт [341-350], а зниження їх теплоємності при цьому підтверджує формування більш пористої структури покриття. Модифікація поліакрилату колагеновими продуктами й структуруючими агентами дає можливість розширити ТІЕ композиційних плівок, головним чином, за рахунок підвищення їх термостійкості, і тим самим поліпшує показники якості покриття на шкірі.

Досліджувані модифіковані полімери, як засвідчили результати динамічного механічнотермічного аналізу, характеризуються вищими показниками модуля пружності, порівняно з немодифікованим у температурній ділянці нижче температури склування [334, 341]. Це пояснюється суттєво вищим рівнем міжмолекулярної взаємодії, зумовленої зростанням у структурі білкових матеріалів внаслідок ферментування, кількості вільних функціональних груп, здатних до утворення міжмолекулярних зв'язків. Важливу роль у цій взаємодії мають відігравати численні водневі зв'язки, виникнення яких підтверджено спектральними дослідженнями.

Отже, термічні дослідження підтверджують висновок спектрального аналізу щодо виникнення хімічної та фізико-хімічної взаємодії в структурі модифікованих полімерів. Проведена модифікація сприяє зростанню реакційної здатності у полімерних плівкоутворювачів, що, безумовно, позитивно впливатиме на збільшення адгезійної міцності покриття до шкіри.

З метою забезпечення покриттю необхідних експлуатаційних показників у заключному шарі розроблено акрилонітроцелюлозну (АНЦ) композицію на основі м'якого і твердого поліакрилатів та нітрату

целюлози та вивчено вплив компонентів АНЦ-системи на властивості полімерних плівок [351-353].

АНЦ-композицію створено шляхом суміщення в процесі емульгування акрилового і нітроцелюлозного плівкоутворювачів, а саме дисперсій акрилових полімерів БА і МБМ-3, широко застосовуваних у покривному фарбуванні, нітрату целюлози марки ВВ та емульгатора ОС-20.

Результати проведених досліджень свідчать, що в АНЦ-композиції спостерігається певний пластифікаційний вплив м'якого полімеру на нітрат целюлози та ефект орієнтаційного зміцнення полімерних плівок за рахунок твердого поліакрилату, що й призводить до помітного зростання показників їх міцності та еластичності. Використання препарату Савенол NWP як емульгатора забезпечує отримання АНЦ-композицій з високою агрегативною і кінетичною стійкістю до розшарування та полімерних плівок з високими показниками міцності, еластичності й видовження.

Багатокритеріальна оптимізація складу АНЦ-композиції [346, 354] показала, що для забезпечення необхідних фізико-механічних характеристик покриття вміст нітроцелюлози в композиції має бути в межах 4,0-5,2 %, а співвідношення поліакрилатів твердого Барвакрилу і м'якого МБМ-3 – $1,0/(0,5-0,7)$. При використанні АНЦ-композицій для оздоблення групи еластичних шкір, покриття на яких формується більш еластичним і з більшим видовженням, оптимальну ділянку слід зміщувати у напрямку зростання в композиції вмісту м'якого компонента МБМ-3.

Отже, модифікація поліакрилатів і поліакрилоуретанів ефективними модифікаторами і структуруючими агентами дає можливість отримати плівкоутворювачі й покривні композиції з необхідними фізико-хімічними та фізико-механічними характеристиками, здатні до адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі.

4.2 Механізм взаємодії структурних елементів шкіри з уретановими й акрилоуретановими полімерами

Якість покриття на шкірі, а особливо ті її складові, що визначають надійність і довговічність експлуатації шкіряного матеріалу, стійкість покриття до різноманітних механічних і температурних впливів багато в чому визначаються характером і інтенсивністю взаємодії між полімерним плівкоутворювачем і структурними елементами шкіри. Зрозуміло, що за наявності в структурі дерми великої кількості реакційноздатних груп, привнесених під час виконання дубильних та

післядубильних процесів, ефективність взаємодії буде залежати від природи й структури полімерних оздоблювальних матеріалів.

Звичайно, найбільшу здатність до взаємодії виявляють полімери, що містять велику кількість активних функціональних груп, зокрема поліуретани, їх похідні та співполімери. Використанні для структурно-хімічної модифікації полімерів хімічних речовин з набором різноманітних функціональних груп збільшує ймовірність утворення такої взаємодії.

Розроблені з цією метою полімери та полімерні композиції, до яких належать СЗП та модифіковані акрилові й акрилоуретанові композиції, характеризуються наявністю у своїй структурі численних функціональних груп і типів хімічних зв'язків, що відкриває широкі можливості для виникнення міжмолекулярної взаємодії різної енергії та хімічної природи.

4.2.1 Передумови виникнення взаємодії лицьової поверхні напівфабрикату з полімерними композиціями

Особливістю взаємодії між полімерним покриттям і шкірою є те, що шкіряний субстрат слід сприймати як волокнистий матеріал складної структури, що містить велику кількість пор різної форми та розміру [342]. Тому рідкий адгезив більшою чи меншою мірою проникатиме в товщу дерми, контактуючи і взаємодіючи з нею [355]. У той же час для досягнення максимальної міцності адгезійного зв'язку необхідний тісний контакт між поверхнями адгезиву та субстрату, що досягається при повному змочуванні поверхні напівфабрикату покривними композиціями.

Різноманітність сил взаємодії полімерного адгезиву з білковим субстратом викликана, в першу чергу, високою активністю структурних елементів дерми за рахунок реакційноздатних центрів білка та функціональних груп, привнесених у дерму хімічними реагентами на певних технологічних процесах. Роль цих сил залежить від природи реагентів, а також від результату їх взаємодії з білком дерми та між собою. Другою важливою складовою є властивості полімерного адгезиву (поверхневий натяг, дзета-потенціал), його хімічна природа і наявність активних функціональних груп, здатних реагувати з активними центрами шкіряного напівфабрикату.

Адгезійна взаємодія покриття до шкіряного напівфабрикату завжди в сухому стані має механічну складову (A_{meh}), пов'язану з роботою механічного заклинювання полімеру в пористій структурі дерми та специфічну хімічну (A_{him}), що залежить від інтенсивності зв'язків на

молекулярному рівні між покриттям і поверхнею капілярів лицьового шару.

Специфічність визначення адгезії покриття до шкіри в мокрому стані (A_m) дає можливість виділити з хімічної складової адгезії ту її частину, яку забезпечують міцні гідротермостійкі іонні та координаційні зв'язки між полімером і структурними елементами дерми. Решта зв'язків, що виникають при адгезійній взаємодії – водневі, Ван-дер-Ваальса, дисперсійні та інші (складова A_{vodn}), є суттєво слабшими і не гідротермостійкими, тому їх практично немає у мокрій шкірі і вони не фігурують при визначенні так званої мокрої адгезії.

Аналізуючи вплив природи плівкоутворювачів на величину адгезії, слід зазначити, що найбільш помітно на адгезію напівфабрикату Краст впливають поліуретанові полімери, особливо СЗП, і слабше – поліакрилати (Акр) (табл. 4.5). Особливий технічний інтерес становлять плівкоутворювачі СЗП, котрі містять у своїй структурі азобарвники, зокрема ЗПУ-5АТЗ з аніонним темно-зеленим, що містить функціональні групи $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ та $-SO_3Na$. Завдяки наявним активним групам і максимальному значенню електрокінетичного потенціалу ці плівкоутворювачі створюють на напівфабрикаті максимальну адгезію покриття.

Таблиця 4.5 – Адгезія покриття до сухого і мокрого напівфабрикату

Напівфабрикат	ξ - потен- ціал, мВ	Акр		Акр-Кз		ПУ		ПУ-Бк		ЗПУ	
		С	М	С	М	С	М	С	М	С	М
Голина	-0,3	250	75	235	65	240	85	215	80	265	90
Хромований	7,3	815	360	770	355	795	375	755	370	950	380
Нейтралізований	3,4	690	305	605	235	700	315	580	295	860	320
Наповнений	-3,8	770	335	760	305	730	330	665	345	905	385
Забарвлений	-5,3	750	325	685	295	680	335	620	305	825	355
Жирований	-7,7	585	290	555	265	645	300	530	280	750	335
Краст	-6,2	545	225	515	210	580	260	535	225	645	270

Примітка. С і М – відповідно сухий і мокрий напівфабрикат; Акр-Кз – суміш акрилату і казеїну; ПУ-Бк – суміш поліуретану і барвника

У поліуретанових плівкоутворювачах превалює хімічна складова адгезії, однак, на відміну від СЗП, в системах ПУ та ПУ-Бк складова A_m зростає до певної межі, що пов'язано з повним блокуванням обмеженої кількості активних центрів поліуретану Аквапол. Наявність великої кількості різних реакційноздатних груп у структурно забарвленому

поліуретані ЗПУ-5АТЗ сприяє зростанню хімічної складової протягом усього технологічного циклу [356].

Одночасно зі зменшенням хімічного зв'язування за рахунок водневих зв'язків та Ван-дер-Ваальсових у мокрій шкірі відбувається підсилення впливу електрокінетичного фактора (різниці дзета-потенціалів), що залежить від природи й структурних особливостей міцелоутворення досліджуваних плівкоутворювачів. Так, з усіх досліджуваних плівкоутворювачів СЗП характеризуються найвищим ($-67,6$ мВ) дзета-потенціалом, що зумовлює максимальну адгезійну міцність при формуванні покриття [357]. Адгезійна здатність дисперсій поліуретанів і особливо СЗП зростає зі збільшенням різниці дзета-потенціалів, тоді як у поліакрилатів цей показник має оптимум у ділянці, близькій до значень дзета-потенціалу композиції

Напівфабрикат Краст, що виготовлений за стандартною технологією і містить усі компоненти рідинного оздоблення (наповнювачі, барвники, жири тощо), характеризується набагато нижчою адгезією, ніж зразки напівфабрикату попередніх обробок. Це може свідчити про зменшення в напівфабрикаті Краст кількості активних функціональних груп, здатних до взаємодії з полімерами, оскільки в процесі сушіння відбувається додаткова взаємодія між структурними елементами дерми і матеріалами рідинного оздоблення, що й призводить до зменшення кількості реакційноздатних центрів шкіри й покриття. Підтвердженням цього є поступове зменшення питомої частки A_{him} складової адгезії на одиницю заряду особливо для напівфабрикату після процесів рідинного оздоблення та Красту.

Зменшення кількості активних центрів взаємодії в напівфабрикаті перед покривним фарбуванням призводить також до помітного, майже удвічі, зменшення A_{vodn} складової адгезії, тобто щільності гідротермонестійких зв'язків внаслідок блокування ймовірних центрів утворення водневих зв'язків [358]. Однак, СЗП завдяки наявності численних функціональних груп здатні утворювати набагато більше водневих зв'язків порівняно з іншими покривними композиціями.

Явище адгезійної взаємодії можна розглядати як вирішення завдань у двох напрямках: утворення адгезійного контакту між полімером і лицьовою поверхнею шкіри та взаємодія контактуючих поверхонь. Отримані експериментальні дані свідчать про залежність адгезії покриття до шкіри від комплексного показника, що виражає зв'язок між поверхневим натягом, змочуванням і в'язкістю композиції, тобто відображають суттєвий вплив природи покривної композиції та характеру лицьової поверхні шкіри на утворення адгезійного контакту. Цей вплив завершується або ж повною відсутністю проходження хімічних процесів і

прискоренням глибокої дифузії композиції в товщу дерми, або проходженням процесів нейтралізації зарядів полімерних частинок на поверхні капілярів шкіри.

За умови забезпечення повного адгезійного контакту результат виникнення і величина адгезії залежатимуть від розміру контактуючих поверхонь, обумовлених природою і кількістю наявних функціональних груп [356, 358, 359]. Виявлено, що важливу роль в утворенні адгезійного зв'язку відіграють заряди частинок полімерної композиції та структурних елементів дерми, точніше її поверхневого шару, а також поверхневі енергії контактуючих поверхонь шкіри та полімеру.

Отже, передумовами утворення міцного адгезійного контакту є стан поверхні напівфабрикату після попередніх обробок, залишкова хімічна активність неколагенових компонентів шкіри, висока реакційна здатність полімерного плівкоутворювача та сприятливі умови утворення адгезійного контакту.

4.2.2 Дослідження механізму взаємодії покривних композицій з компонентами шкіри

Посилення адгезійної взаємодії можливе за участю зв'язків будь-якого типу, оскільки природа зв'язку не накладає принципів обмежень на можливість їх участі в процесах адгезійної взаємодії. Ймовірним є також виникнення змішаних чи комбінованих типів зв'язку, коли, наприклад, внутрішньомолекулярні взаємодії виникають за рахунок ковалентних сил, а міжмолекулярні – за рахунок Ван-дер-Ваальсових. Виникнення сил чи зв'язків різних типів багато в чому зумовлюється природою контактуючих поверхонь. Для повного енергетичного аналізу утворених адгезійних з'єднань розглянуто можливу участь у взаємодії всіх типів сил, що здатні виникати в поверхневому шарі при формуванні покриття на шкірі.

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями плівок, отриманих з СЗП, композицій МАК і МАУК та розчину хромованого желатину, а також продуктів їх взаємодії доведено, що найважливішими є такі прояви хімічної взаємодії в системі ЖХ–ЗПУ: виникнення численних водневих зв'язків різних типів між функціональними групами хромованого желатину і структурно забарвлених поліуретанів; утворення міцних координаційних зв'язків унаслідок координування карбонільних груп у хромовий комплекс і витіснення звідти сульфогруп; а також взаємодія етерних груп із водневмісними групами білка, здатними до утворення водневих зв'язків.

Для дослідження взаємодії хромованого желатину з компонентами модифікованих композицій використано модифіковану акрилову композицію МАК на основі акрилової емульсії МБМ-3, продукту ОФКП і структуруючого агента ОСХ та модифіковану акрилоуретанову композицію МАУК, що включає плівкоутворювач Німавел-26, модифікований продуктом ОСХ і барвником АТЗ. На спектрах досліджуваних продуктів взаємодії спостерігається зміна оптичної густини характеристичних смуг ЖХ та полімерних і білкового матеріалів, що свідчить про подальші перетворення у системах ЖХ–МАК та ЖХ–МАУК.

Ці перетворення можуть характеризувати як і у варіантах із ЖХ–ЗПУ зменшення активності карбонільних і карбоксильних груп, здатних утворювати додаткові зв'язки за рахунок взаємодії з іоном металу-комплексоутворювача, витісняючи з внутрішньої координатційної сфери сульфат-іони. Причому ці перетворення характерні для комплексних сполук, що містяться як у хромованому желатині, так і в модифікованих композиціях.

Отже, міжмолекулярна взаємодія хромованого желатину з модифікованими поліакриловими та поліакрилоуретановими композиціями полягає в утворенні численних водневих зв'язків за рахунок активних груп хромованого желатину, колагенових продуктів і полімеру, а також координаційних зв'язків унаслідок заміщення сульфогруп внутрішньої координаційної сфери металу-комплексоутворювача вільними карбонілами та карбоксильними групами.

Вплив структурно забарвлених поліуретанів на фізичні й хімічні перетворення структури поверхневого шару дерми досліджено за допомогою термогравіметричного аналізу [358-361], що дав можливість визначити термічну стійкість цього шару та кінетичні закономірності процесів його термодеструкції. Наявність у модифікованих желатинових плівках полімерів СЗП з різним вмістом барвникової складової помітно змінює їх термічні властивості. Криві термодеструкції зразків ЖХ–ЗПУ більш подібні до кривих ЗПУ, ніж до ЖХ. Термодеструкція модифікованих зразків поділяється на більшу кількість стадій порівняно з плівкою ЖХ та має набагато більшу (майже на третину) сумарну енергію активації (табл. 4.6).

Поступове зростання E_a зразків відповідно до збільшення частки барвникової складової може свідчити про відповідне посилення взаємодії активних центрів хромованого желатину і СЗП, а також про розширення зон кристалічності в модифікованих плівках. Збільшення вмісту барвникової складової в модифікованих системах призводить до

появи та зміщення екзотермічних піків у напрямку вищої температури, що може свідчити про поліморфні перетворення монотропного характеру в системі ЖХ–ЗПУ, в результаті чого виникає стійка кристалічна структура, набагато міцніша ніж хромований желатин.

Таблиця 4.6 – Термічні й теплофізичні показники модифікованих желатинових плівок

Назва полімеру і барвника	$T_{п.}, ^\circ\text{C}$	$T_{мш}, ^\circ\text{C}$	Δm при $T_{мш}, \%$	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta C_p,$ (Дж/г·град)	$T_c, ^\circ\text{C}$
ЖХ	60	310	29,0	322	—	—
ЖХ–ЗПУ-1БКЖ	60	400	52,5	431	0,24	–51,5
ЖХ–ЗПУ-5БКЖ	59	400	56,3	430	0,17	–52,0
ЖХ–ЗПУ-10БКЖ	58	403	55,0	480	0,20	–51,0

Очевидно, що в процесі модифікації відбувається перерозподіл частини електровалентних і координаційних зв'язків $\text{COO}-\text{Cr}-\text{OOC}$ –Білок, утворюючи з вільними активними центрами СЗП подібні зв'язки з барвниковою чи поліуретановою складовими замість білка, що призводить до формування кристалічної структури ЖХ–ЗПУ з вищою термостійкістю.

Отже, модифікація хромованого желатину структурно забарвленими поліуретанами дає можливість підвищити його термостійкість, що проявляється в поступовому зростанні температури його термодеструкції та зменшенні втрати маси при термічному розпаді. При цьому термодеструкція модифікованих плівок відбувається повільніше та з більшими енергетичними витратами, що свідчить про хімічну взаємодію в системі ЖХ–ЗПУ та утворення міцних хімічних термостійких зв'язків між її компонентами. Зростання в структурно забарвлених поліуретанах частки барвникової складової підсилює ефект модифікації та підвищує термостійкість модифікованих систем.

Методом ДСК досліджено залежність температури склування та зміну теплоємності плівок структурно забарвлених поліуретанів у вискоеластичній та еластов'язкій ділянках від природи та вмісту їх барвникової складової. Структурно забарвлені поліуретани мають достатню морозостійкість, яка залежить від властивостей полімеру, а також від частки барвникової складової та природи азобарвника і впливають на колагенову складову поверхневого шару шкіряного напівфабрикату. СЗП проявляють структуруючий вплив на хромований желатин, на що вказує поява характерного для T_c перегину на кривих теплоємності модифікованих плівок хромованого желатину (ЖХ–ЗПУ).

Це свідчить про появу в системі олігоетерної складової, що головним чином відповідає за температуру склування.

Одночасно ЖХ як аморфний матеріал здійснює частковий пластифікуючий вплив на СЗП, зменшуючи тим самим загальну теплоємність системи майже вдвічі й знижуючи T_c модифікованих плівок СЗП (табл. 5.6) [349]. При цьому T_c усіх досліджуваних зразків ЖХ–ЗПУ залишається практично незмінною ($-51...-52$ °C), а теплоємність цих систем змінюється немонотонно зі збільшенням частки барвникової складової в структурно забарвленому поліуретані. Порівняно зі структурно забарвленими поліуретанами ЗПУ-1...ЗПУ-10 модифіковані плівки ЖХ–ЗПУ характеризуються набагато меншою зміною теплоємності, що фактично залежить від вмісту в них уретанової компоненти.

Отже, в ділянці низьких температур у структурі модифікованих желатинових плівок відбуваються теплофізичні перетворення, що поєднують структуруючий вплив структурно забарвлених поліуретанів на білкову структуру плівок і зворотний пластифікуючий вплив аморфного білкового матеріалу на структурно забарвлені поліуретани. Сумарним результатом цієї взаємодії є отримання поверхневого шару шкіри з необхідними еластичними властивостями і температурою склування.

Таким чином, при взаємодії зі структурними елементами дерми і безпосередньо з колагеном структурно забарвлені поліуретани знижують температуру склування контактуючого шару дерма–покриття, тим самим розширюючи температурний інтервал еластичності покриття на шкірі.

Розглянуті основи адгезійної взаємодії в поверхневому шарі в процесі оздоблення [357, 360] показали, що залежно від середовища, тобто від наявності в контактуючому шарі вологи, у формуванні адгезійної взаємодії беруть участь різні за природою чинники, насамперед, відношення поверхневої енергії поверхонь полімеру й шкіряного напівфабрикату з урахуванням площі контактуючої поверхні та різниця поверхневих зарядів шкіри й полімеру.

Для оцінки взаємодії в системі покриття–шкіра найбільш прийнятним і ймовірним є підхід, який базується на вивченні міцнісних характеристик адгезійних з'єднань, за умови, що при руйнуванні системи вивільнюється така ж кількість енергії, яку було витрачено на її утворення [361]. Також цілком прийнятним цього разу є сольватичний метод оцінки ефективності адгезійного з'єднання, заснований на вивченні закономірностей поведінки відповідних систем у рідких

середовищах – інертних і активних. Найчастіше такий вплив призводить до зменшення міцності адгезійних з'єднань.

В основу цього ефекту покладено дві причини – зниження когезійних характеристик перехідних шарів внаслідок впливу адсорбційно-активних середовищ або ж внаслідок пластифікуючої дії молекул дифузантив, а також ослаблення міжфазних зв'язків завдяки розклинюючому впливу шару рідини і встановленню адсорбційно-десорбційної рівноваги на межі розділу фаз. Перша група факторів визначає вплив органічних рідин, а друга – води. Очевидно, що загальною причиною цього разу є зниження міжфазної поверхневої енергії.

Процес оздоблення, що полягає у стадійному нанесенні водних покривних композицій на гідрофільну лицьову поверхню напівфабрикату та подальшому обов'язковому підсушуванні, створює умови, за яких формування покриття відбувається при вологості дерми 10-20 %, тобто виникнення адгезійної взаємодії в системі полімер–шкіра відбувається у вологому середовищі. Оскільки шкіра є гідрофільним матеріалом, то в процесі експлуатації та під час зберігання шкіряних матеріалів у нормальних умовах шкіра містить близько 16-18 % вологи. Піт, що виділяється в процесі експлуатації виробу, дифундує крізь товщу дерми до поверхневого шару, а далі через покриття назовні. Висока паропроникність покриття, що є необхідною умовою його якісного формування, лише сприяє постійному зволоженню шкіри та полімерної плівки.

Отже, формування покриття та експлуатація шкіряного матеріалу відбувається за наявності більшої чи меншої кількості вологи, певним чином зв'язаної з напівфабрикатом чи полімерною плівкою.

При надмірному обводненні шкіри, у тому числі й контактуючого шару, вода різко знижує адгезійну міцність покриття з дермою. Цей ефект залежить від тривалості обробки систем водою. Найбільше зниження адгезійної міцності відбувається протягом перших 18-24 год. обводнення, після чого швидкість зниження зменшується і показники адгезійної міцності стабілізуються.

Водостійкість досліджуваних адгезійних з'єднань також суттєво залежить від природи полімеру. Поліуретани забезпечують отримання більш водостійких адгезійних з'єднань порівняно з поліакрилатами. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру помітно зменшується не лише водостійкість адгезійного з'єднання, а й адгезійна міцність, що зумовлено, ймовірно, зниженням концентрації функціональних груп в адгезиві. Ці закономірності можуть бути також пов'язані зі зміною

надмолекулярної організації полімеру – збільшенням глобулярних утворень у процесі водопоглинання і відновленням їх первісного стану після висушування.

Найбільшу міцність адгезійного з'єднання при формуванні покриття забезпечують розчини СЗП та їх дисперсії (Д-ЗПУ), очевидно, за рахунок утворення міцних валентних зв'язків між активними групами СЗП та структурних елементів дерми. Вищі показники адгезійної міцності у розчинах ЗПУ забезпечуються додатковою взаємодією вільних надлишкових ізоціанатних груп поліуретанового лаку з вільними гідроксильними та аміногрупами білка шкіри з утворенням міцних амідних та сечовинних зв'язків.

Важливу роль у підвищенні адгезійної міцності покриття до шкіри відіграє барвникова складова поліуретану, зростання частки якої в полімері від 1 до 10 % дає можливість збільшити адгезію до мокрої шкіри на 28-46 %, а загальну адгезію, тобто до сухої шкіри, на 18-20 %. Очевидно, що складова A_{him} адгезійної взаємодії поступово зростає внаслідок зростання кількості реакційноздатних функціональних груп у полімерному покритті, особливо при використанні розчинів СЗП. Тобто, наявність міжфазної сітки валентних зв'язків найчастіше суттєво зменшує можливість зниження міцності адгезійних з'єднань під дією водного середовища.

Отже, у загальному разі адгезійна міцність полімерних матеріалів до шкіри у водяному середовищі закономірно знижується за рахунок адсорбції асоціатів води й утворення слабших зв'язків у товщі контактуючого шару. Формування адгезійного з'єднання з міцними хімічними гідротермостійкими зв'язками дасть можливість забезпечити підвищену адгезію покриття до шкіри.

Існує взаємозв'язок показників адгезії до сухої та мокрої шкіри, що полягає у посиленні адгезійної взаємодії у вологому стані за умови загального її зростання. Ця закономірність пояснюється появою додаткових центрів хімічної та фізико-хімічної взаємодії в білковому субстраті, що зумовлює зростання адгезії до мокрої шкіри за умови збільшення площі контактуючої поверхні напівфабрикату, що водночас посилює механічну A_{meh} та водневу A_{vodn} складові адгезійної взаємодії і підвищує показник адгезії в цілому. Так, для розчинів та дисперсій структурно забарвлених поліуретанів характерне більш інтенсивне зростання хімічної A_{him} складової порівняно з поліакрилатами за рахунок наявності у їх структурі більшої кількості реакційноздатних функціональних груп.

Взаємозв'язок показників хімічної та загальної адгезії, тобто адгезії до мокрої та сухої шкіри, зберігається також після динамічних впливів на

досліджувані покриття. Багатоосьові деформації оздобленої шкіри призводять до порушення механічних і частково фізико-хімічних зв'язків покривної плівки з поверхнею напівфабрикату. Величина залишкової адгезії характеризує здебільшого хімічну складову адгезії та незначною мірою сили механічного заклинювання. Особливо це характерно для шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею, для яких частка механічної складової в загальній величині адгезії значно більша ніж у лицьових шкірах.

Отже, ефективність адгезійної взаємодії полімерного покриття з білковим субстратом визначається насамперед її хімічною складовою, тобто здатністю лицьової поверхні шкіри та покриття утворювати додаткові міцні гідротермостійкі зв'язки різноманітного типу. Досліджені структурно забарвлені поліуретани та модифіковані полімерні композиції, що характеризуються підвищеними адгезійними властивостями, здатні утворювати в товщі контактуючого шару велику кількість таких зв'язків, що призводить до підвищення адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри на 47-58 і 38-47 %, відповідно, і, безумовно, сприятиме підвищенню якості готових шкір.

4.3 Ресурсозбережні технології формування покриття

Результати проведених досліджень, що дали можливість визначити шляхи посилення адгезійної взаємодії між покриттям і шкірою, а також запропонувати схеми і створити полімерні матеріали з підвищеними адгезійними властивостями, стали основою для теоретичного обґрунтування і розробки ефективних технологій оздоблення, що базуються на використанні нових адгезійних матеріалів і композицій, здатних забезпечити формування високоякісного покриття на шкірі та виготовлення конкурентоспроможної шкіряної продукції. З цією метою використано методи математичного планування ЦКРП і СРП, регресійний аналіз, багатокритеріальну оптимізацію і статистичну обробку результатів експерименту.

Розроблені технології оздоблення шкір покривними композиціями з високими адгезійними властивостями дають можливість формувати високоякісні полімерні покриття на шкірах різноманітного асортименту з використанням низки адгезійних полімерних матеріалів: розчинів структурно забарвлених поліуретанів для лакового оздоблення; дисперсій СЗП для анілінового та напіванілінового оздоблення; модифікованих акрилових та акрилоуретанових композицій для емульсійного оздоблення лицьових та облагороджених шкір.

Запропоновані технології оздоблення можна застосовувати індивідуально чи поєднувати з типовими, забезпечуючи тим самим високі експлуатаційні характеристики покриття на шкірі.

4.3.1. Формування лакового покриття

Технологія лакового оздоблення дотепер передбачає використання органічних розчинників, які, на відміну від водних оздоблювальних композицій, дають можливість отримати лакові покриття з притаманними лише їм специфічними властивостями, такими, як значний блиск, оптичний ефект тощо. Сучасні тенденції розвитку моди спонукають до розширення асортименту готових шкір, заміни традиційних стандартних оздоблень новими нетрадиційними, дещо незвичними за способом виконання та колорування, включаючи забарвлення лакової плівки, створення фантазійних ефектів, рельєфної та специфічної поверхні шкіри.

Для формування лакового покриття цілком придатні розчини СЗП, що є продуктами синтезу на основі толуїлендіізоціанату, олігоєфіру та подовжувачів діаміну спільно з азобарвниками [319, 362]. Із розчинів СЗП формуються нежорсткі еластичні плівки з необхідними технологічними властивостями і термостійкістю [361, 363-366].

Формування лакового покриття є досить тривалим процесом, особливо при низькій температурі. Підвищення температури сушіння до 60 °C дає можливість повністю видалити органічний розчинник і сформувати лакове покриття протягом 8 год. Однак, така тривалість процесу висушування також є значною, що гальмує виробничий цикл і потребує додаткових енергетичних витрат.

З метою інтенсифікації формування лакового покриття запропоновано використовувати як каталізатор нітроцелюлозу, яка завдяки своїм властивостям має прискорити висушування лакового покриття. Так, при вмісті нітроцелюлози 10-15 % маси СЗП та витраті лаку 200 мг/дм² тривалість сушіння скорочується майже у 6-8 разів і при температурі 60 °C становить усього 0,5-1,5 год., а при 40 °C – 3-4 год.

Суттєве скорочення тривалості висушування лакових плівок відбувається завдяки конкуруванню вільних гідроксильних груп нітроцелюлози з групами органічних розчинників лаку, завдяки чому їх видалення з полімеру суттєво прискорюється.

Додавання нітроцелюлози до складу лаку дає можливість поліпшувати експлуатаційні й гігієнічні характеристики лакової покривної плівки, сприяє формуванню лакових покриттів більш стійкими до тертя, зі зменшеною липкістю та підвищеним блиском навіть при температурі,

значно нижчій за 60 °С. Особливо цей вплив нітроцелюлози на характеристики покриття проявляється при її вмісті в межах 5-15 %, що збігається з її позитивним впливом на фізико-механічні характеристики покривних плівок та умовами формування покриття.

Використання методу багатокритеріальної оптимізації допомогло визначити оптимальні склади лакової композиції та параметри процесу, за яких досягається формування високоякісного покриття: витрата лаку – 195...200 мг/дм²; вміст нітроцелюлози в лаку – 11,0...11,5 % маси полімеру; температура формування лакового покриття – 53...57 °С.

Отримані оптимальні параметри процесу лакування, що дають можливість отримувати шкіри лакового оздоблення естетичного зовнішнього вигляду з високими експлуатаційними та достатніми гігієнічними характеристиками, покладено в основу технології лакового оздоблення шкір з використанням лаків на основі розчинів структурно забарвлених поліуретанів [367, 368].

Для приготування лакової композиції до розчину СЗП з концентрацією 30 % додають розчин нітроцелюлози в бутилацетаті в кількості 10 % маси полімеру при постійному перемішуванні протягом 30 хв. та розведенні лакової композиції до концентрації 20 % і в'язкості 21-25 с по віскозиметру ВЗ-4.

Технологія лакового оздоблення шкір композиціями на основі СЗП полягає у нанесенні просочувального ґрунту, підсушуванні, пресуванні, знепилюванні та нанесенні лакової покривної композиції, що включає розчини СЗП і нітроцелюлози, у дві стадії з проміжним підсушуванням шарів покриття (рис. 4.1). Сформована таким чином на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату забарвлена полімерна плівка має хороший естетичний вигляд, підвищений блиск і високі експлуатаційні характеристики.

При нанесенні лаку способом поливу його в'язкість має бути 21-25 с, а при розпилюванні значно менша – 3-5 с. Відповідно, розчин лаку при нанесенні способом розпилювання буде мати значно меншу концентрацію і більшу кількість органічного розчинника.

При зазначеній в'язкості 21-25 с вміст нелетких речовин у лаку становитиме близько 20 %, що майже вдвічі більше ніж при в'язкості 3-5 с. Тому спосіб поливу є більш раціональним, з мінімальною втратою хімматеріалів. Також, використання більш концентрованої лакової композиції сприяє скороченню тривалості формування лакового покриття і, відповідно, зменшенню енергетичних витрат.

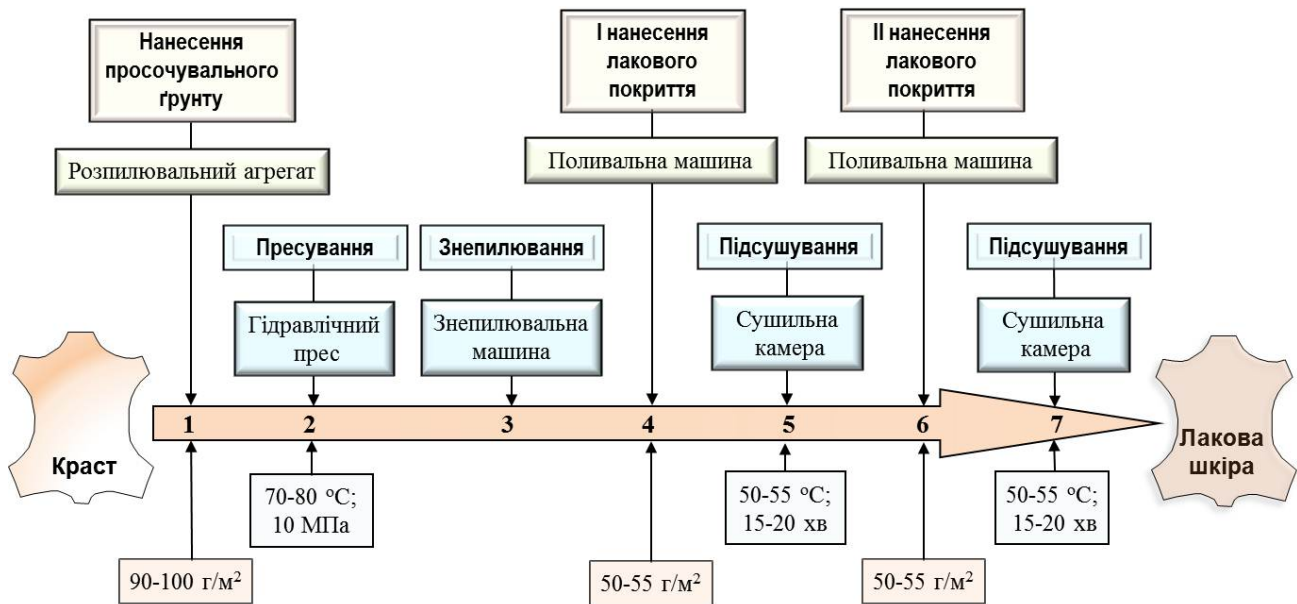


Рисунок 4.1 – Технологічна схема формування лакового покриття на шкірі розчинами структурно забарвлених поліуретанів

За умови використання лакової композиції з концентрацією 20 % її витрата при лаковому оздобленні становитиме 95-100 г/м², що дає можливість сформувати лакове покриття товщиною близько 200 мг/дм². При лаковому закріпленні використовують спосіб розпилення, коли розчин лаку з концентрацією 10 % наносять з витратою близько 70-80 г/м², у результаті чого формується покриття з товщиною закріплюючого шару 70-80 мг/дм².

Після попереднього пресування, шліфування та закріплення бахтарми на лицьову поверхню напівфабрикату наносять непігментований просочувальний ґрунт на розпилювальному агрегаті МАП з витратою 90-100 г/м². Потім шкіри просушуються і пресуються на гідравлічному пресі. Після пресування на лицьову поверхню шкір наносять покривні композиції, що містять розчини ЗПУ-5 коричневого і темно-зеленого кольорів і розчин нітроцелюлози у кількості 10 % маси полімеру [364].

Процес лакового оздоблення виконують на поливальній машині у дві стадії з подальшим підсушуванням шарів покриття після кожної стадії, що дає можливість зменшити тривалість технологічного процесу, знизити його трудомісткість та заощадити на витраті плівкоутворювальних матеріалів. Загальна витрата лакових композицій при цьому становить 100-110 г/м².

Застосування розробленої технології лакового оздоблення шкіряного напівфабрикату не потребує додаткового устаткування і дає можливість скоротити тривалість процесу лакування та витрату дорогих

оздоблювальних матеріалів, у тому числі й екологічно небезпечних органічних розчинників.

Отримані за розробленою технологією шкіри характеризуються більшим видовженням і меншою жорсткістю при майже однаковій міцності завдяки використанню більш м'яких плівкоутворювачів у лаковій композиції та відсутності в розроблених покриттях пігментованого ґрунту, здатного помітно знижувати еластичність як покривної плівки, так і загалом готової шкіри. Сортність цих шкір на 0,3 % перевищує сортність лакових шкір, отриманих за раніше діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що проявляються на лицьовій поверхні готової шкіри (табл. 4.7) [364].

Таблиця 4.7 – Властивості покриття лакового оздоблення

Показник	Технологія		
	розроблена		раніше діюча
	темно-зелені	коричневі	
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:			
сухої	560	540	360
мокрої	300	280	190
Стійкість покриття:			
до багаторазового вигину, 10^3 вигинів	62,4	65,0	53,3
до мокрого тертя, оберти	260	270	210
Стійкість забарвлення покриття до мокрого тертя, бали	5	5	—
Рівномірність забарвлення, бали	5	5	5
Липкість покриття, 10^3 Па	14	13	37
Блиск покриття, %	52	55	42
Паропроникність відносна, %	17,2	17,8	11,2
Повітропроникність, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$	20,8	22,3	12,6
Сортність шкіри, %	97,9	97,9	97,6

Використання СЗП дає можливість сформуванати лакові покриття зі суттєво вищими експлуатаційними характеристиками порівняно з покриттями, отриманими за раніше діючою технологією. Зокрема, адгезія покриття підвищується на 47-58 %, а його стійкість до багаторазового вигину – на 17-22 %. Гігієнічні властивості дослідних лакових покриттів поліпшуються у 1,5-1,6 рази порівняно зі шкірами раніше діючої технології внаслідок формування менш щільної структури покривних плівок завдяки наявності в них нітроцелюлози та барвникової складової, що також сприяє підвищенню гідрофільності покриття.

Отже, розроблена технологія лакового оздоблення шкір з використанням розчинів структурно забарвлених поліуретанів

забезпечує формування на шкірах високоякісного забарвленого лакового покриття з рівномірним забарвленням, гарним блиском і високими адгезійними та експлуатаційними показниками, що відповідають вимогам Держстандарту ДСТ 9705-78. Нова технологія дає можливість спростити процес лакового оздоблення і суттєво скоротити витрати екологічно шкідливих органічних розчинників.

4.3.2 Розробка технології анілінового оздоблення напівфабрикату

Останнім часом замість барабанного фарбування рекомендується фарбування сухої лицьової поверхні шкір розпиленням або на поливальній машині. Однак водяні розчини барвників, нанесені на суху поверхню шкіри, не забезпечують водостійкого фарбування. Проте, наявні барвники з часом мігрують на поверхню покривної плівки, спричиняючи такі дефекти покриття, як мазкість, бронзуватість і липкість. При використанні барвників, розчинних в органічних розчинниках, фарбування нестійке до дії цих розчинників.

Вирішенням цієї проблеми може стати застосування забарвлених плівкоутворювачів, що містять хімічно зв'язані барвники, не здатні до міграції на поверхню покриття та погіршення таким чином показників їх якості. Однак, існуючі забарвлені поліакрилати не знайшли широкого застосування через низку вад, притаманних цьому класу плівкоутворювачів (низьку стійкість до тертя і водостійкість, старіння тощо).

Використання СЗП у складі покривних композицій дає можливість сформувати високоеластичні, з насиченим кольором, однотонно забарвлені покривні плівки, які можуть бути використані для оздоблення різних видів шкір сучасного асортименту і, особливо, для анілінового оздоблення [335, 369-374].

Для формування анілінового покриття на шкіряному напівфабрикаті запропоновано двошарове нанесення композиції товщиною 10-15 мкм, що складається з нижнього більш м'якого поліуретано-казеїнового і верхнього твердішого поліуретано-нітроцелюлозного шарів. Нижній шар більшої товщини (близько 10 мкм) має забезпечити високу адгезійну міцність і необхідні фізико-механічні та гігієнічні властивості. Нанесення верхнього шару дає можливість отримувати покриття з високими показниками термостійкості, стійкості до сухого та мокрого тертя, багаторазового вигину та забезпечує необхідні естетичні властивості.

Симплексно-решітковим методом з використанням *D*-оптимального плану Кіфера і критерію Харингтона визначено оптимальний склад покривної анілінової композиції, %: казеїну 4,0-4,5, воскової емульсії – 1,5-1,75, СЗП – 94,0-94,25. Заміна у верхньому шарі покриття казеїну нітроцелюлозою забезпечить досягнення високих показників стійкості покриття до дії вологи. З цією метою розроблено оптимальний склад покривної композиції для зовнішнього шару покриття, що містить замість казеїну нітроцелюлозу і складається з таких інгредієнтів, %: нітроцелюлоза 6,5-7,5, воскова емульсія – 1,1-1,3, СЗП – 91,2-92,4. Вихідними змінними при оптимізації були фізико-механічні характеристики покриття та його стійкість до мокрого тертя [300, 305].

Отримані оптимальні склади покривних композицій та параметри процесу формування покриття покладено в основу технології анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій СЗП як основного плівкоутворювача [375, 376], яка передбачає формування на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату прозорого забарвленого покриття, здатного надавати готовій шкірі естетичного зовнішнього вигляду, підкреслювати природну мереживку та забезпечувати необхідні експлуатаційні характеристики.

Забарвлені анілінові композиції (табл. 4.8) готують так. Дисперсії ЗПУ-7 розводять до концентрації 20 % у змішувачі, потім послідовно при постійному перемішуванні протягом 30 хв. додають необхідну кількість попередньо розведених розчину казеїну і воскової емульсії. Далі покривну композицію доводять водою до необхідної густини (1,020-1,022 г/см³). У закріплюючу забарвлену композицію замість казеїну додають нітроцелюлозну емульсію при постійному перемішуванні.

Таблиця 4.8 – Склад анілінових оздоблювальних композицій

Компонент	Витрата, %, композиції	
	покривної	закріплювальної
Дисперсія ЗПУ-5 чи ЗПУ-7, 20 %	42-48	42-48
Казеїн, 10 %	3,0-5,0	—
Воскова емульсія, 20 %	0,75-1,5	0,75-1,5
Нітроцелюлозна емульсія, 20 %	—	4,2-4,8
Вода до густини, г/см ³	1,020-1,022	1,020-1,022

Технологія анілінового оздоблення напівфабрикату дисперсіями СЗП полягає у нанесенні після сушильно-зволожувальних процесів забарвленої покривної композиції шляхом розпилення на агрегаті МАП з витратою 70-80 г/м² і з подальшим підсушуванням на тому ж агрегаті, подальшому пресуванні на валковому пресі, нанесенні забарвленої закріплювальної композиції з витратою 60-70 г/м² з підсушуванням

також на агрегаті МАП і повторному пресуванні на валковому пресі (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 – Технологічні параметри анілінового оздоблення

Операція	Обладнання	Витрата, г/м ²
Нанесення покривної композиції з подальшим підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	70-80
Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—
Нанесення закріплювальної композиції з підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	50-60
Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—

Після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій на шкіряний напівфабрикат наносять забарвлену покривну композицію шляхом розпилення. Потім шкіри просушують і пресують. Після пресування на лицьову поверхню шкір також розпиленням на тому ж обладнанні наносять забарвлену закріплюючу композицію з подальшим підсушуванням і пресуванням.

Ефективність анілінового оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі дисперсій СЗП підтверджується тим, що показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а дослідні анілінові покриття за своїми фізико-механічними, експлуатаційними і гігієнічними характеристиками не поступаються покриттям, отриманим за діючою технологією оздоблення (табл. 4.10).

Сортність отриманих за розробленою технологією шкір на 0,3-0,4 % перевищує сортність шкір анілінового оздоблення, отриманих за раніше діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що проявляються на лицьовій поверхні готової шкіри.

Використання в покривних композиціях дисперсій СЗП дає можливість сформувати анілінові покриття із набагато вищими експлуатаційними характеристиками порівняно з покриттями, отриманими за типовою технологією. Зокрема, адгезія покриття до сухої шкіри підвищується на 44-51 %, а до мокрої – на 35-42 %.

Підвищення адгезійної міцності, безумовно, пояснюється зростанням кількості контактів взаємодії функціональних груп СЗП і компонентів шкіри та утворенням набагато міцніших адгезійних зв'язків хімічної та фізико-хімічної природи. Позитивну роль у цьому також відіграє поліпшення спорідненості покриття до колагену дерми за

рахунок наявного у його складі казеїну. Фактом підвищення взаємодії пояснюється також висока стійкість забарвлення покривної плівки до мокрого тертя.

Таблиця 4.10 – Показники напівфабрикату і анілінового покриття

Показник	Технологія		
	розроблена для шкір		раніше
	чорних	коричневих	діюча
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,6	21,8	22,5
Напруження при появі тріщин лицьового шару, МПа	21,0	20,5	20,8
Видовження при напруженні 9,81 МПа, %	28,8	33,2	30,5
Відносна жорсткість, Н/мм	0,24	0,22	0,27
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:			
сухої	590	560	390
микрої	370	350	260
Стійкість покриття до:			
багаторазового вигину, тис. вигинів	92,7	90,4	70,7
мокрого тертя, оберти	370	380	320
Рівномірність забарвлення, бали	5	5	5
Стійкість забарвлення до мокрого тертя, бали	5	5	—
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	42,8	43,6	36,4
Паропроникність відносна, %	22,2	21,3	18,7
Сортність шкіри, %	98,8	98,7	98,4

Значне зростання показника стійкості до багаторазового вигину забезпечується більшим проявом адгезійно-когезійних взаємодій у товщі покривної плівки, використанням еластичних плівкоутворювачів, а також наявністю в оздоблювальному складі нітроцелюлози, що сприяє зміцненню закріплювального шару покриття.

Розроблені покриття мають хороші гігієнічні властивості, зокрема, їх паропроникність зростає на 14-19 %, а повітропроникність – на 18-20 %. Поліпшення цих показників відбувається за рахунок зменшення товщини покривних плівок, зростання їх гідрофільності і формування більш пористої й проникної структури завдяки наявності барвникової складової, що здатна знижувати ступінь упорядкованості структури полімеру, підвищувати лабільність його ланцюгів і зменшувати щільність зшивання макромолекул СЗП.

Таким чином, розроблена технологія анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій структурно забарвлених поліуретанів забезпечує формування на шкірах високоеластичного забарвленого покриття з рівномірним забарвленням, гарним грифом і високими адгезією, експлуатаційними та гігієнічними показниками. Ця технологія

дає можливість суттєво зменшити витрати оздоблювальних матеріалів і повністю відмовитись від використання шкідливих органічних розчинників.

4.3.3 Формування емульсійного покриття, модифікованого похідними колагену

Одним з перспективних варіантів моделювання акрилових плівкоутворювачів для оздоблення шкіри може бути використання колагенових продуктів ФКП і ОФКП. Такі продукти завдяки своїй спорідненості з білками дерми мають підсилювати адгезійну взаємодію при формуванні покриття, а наявність у їх структурі активних функціональних груп сприятиме утворенню нових хімічних зв'язків як між компонентами покривної композиції, так і між лицьовим шаром напівфабрикату і поверхневим шаром полімерного покриття.

Вплив колагенових продуктів на адгезію покриття залежить від їх структури і фізико-хімічних властивостей [339, 358, 351, 353]. Так, чисті продукти ФКП і ОФКП дещо збільшують адгезію до сухої шкіри, але це проявляється у вузькому інтервалі (лише при їх вмісті до 10-15 % маси полімеру).

Завдяки додаванню структуруючого агента ОСХ можна досягти зростання адгезії на 25-30 %, причому найбільш помітно цей показник підвищується при вмісті колагенових продуктів до 20 % і структуруючого агента до 2 %. Збільшення вмісту структуруючого агента в полімері, звичайно, сприяє взаємодії активних груп колагену й полімеру (насамперед, гідроксильних), однак не безпосередньо, а шляхом утворення місточка взаємодії у вигляді структуруючого агента. Комплексний вплив колагенового продукту і ОСХ помітніше проявляється у парі ФКП–ОСХ, що обумовлено більшою молекулярною масою білкового продукту і кращою здатністю до взаємодії.

На основі проведеного математичного моделювання процесу формування покриття на шкірі з використанням ЦКРП Бокса-Хантера другого порядку і узагальненої функції бажаності за Харингтоном встановлено оптимальний склад покривної фарби для емульсійного оздоблення шкір модифікованими акриловими композиціями (% маси полімеру): пігментної пасти – 28-30; колагенового продукту – 9,0-9,5; структуруючого агента – 1,5-2,0; що має забезпечити виробництво шкір емульсійного оздоблення високої якості з естетичним зовнішнім виглядом, необхідними експлуатаційними та гігієнічними властивостями.

Отримані оптимальні параметри емульсійного оздоблення покладено в основу технології емульсійного оздоблення шкір з

використанням модифікованих акрилових композицій [281, 377]. Параметри оздоблення підбирали для середніх тонів забарвлень: коричневого, червоного та бордо (табл. 4.11). Для порівняння використано покривну композицію (4К) типової технології емульсійного оздоблення, що містить замість колагенових продуктів розчин казеїну без структуруючих агентів.

Таблиця 4.11 – **Співвідношення компонентів покривних фарб**

Компонент, концентрація	Вміст, %, за варіантом			
	1	2	3	4К
Пігментна паста, 40 %	7,25	7,5	7,0	10,0
Воскова емульсія, 20 %	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10 %	9,25	9,5	—	—
Колагеновий продукт ОФКП, 10 %	—	—	12,0	—
Казеїн, 10 %	—	—	—	10,0
Основний сульфат хрому ОСХ	0,18	0,2	—	—
Сульфатотитанілат амонію СТА	—	—	0,25	—
Вода	31,8	31,3	29,25	28,5

Емульсійне оздоблення шкір з природною лицьовою поверхнею полягає у формуванні двошарового покриття (середнього і заключного), кожен з яких відрізняється за складом і має індивідуальне призначення. У середньому шарі покриття при оздоблюванні шкір хромового дублення зі шкур ВРХ використовують покривні композиції, що включають усі наведені в табл. 4.11 компоненти, окрім структуруючих агентів. Для заключного шару застосовують аналогічні склади фарб зі структуруючими агентами. Витрата покривного складу для обробки шкіри за один прохід становить 80 г/м² для коричневого кольору та 100 г/м² – для бордо.

Покривне фарбування шліфованих шкір передбачає попереднє нанесення просочувального непігментованого ґрунту, що забезпечує створення основи для таких шарів покриття та підвищує адгезійний зв'язок покриття зі шкірою, і двошарове оздоблення (рис. 4.2).

Модифіковані акрилові композиції МАК готують у ємності при послідовному завантаженні необхідної кількості пігментного концентрату, колагенового продукту ФКП чи ОФКП, воскової емульсії, половини необхідної кількості води при температурі 30-40 °С і ретельному перемішуванні. До отриманої суміші додають розведену до концентрації 20 % емульсію поліакрилату і при перемішуванні решту води до робочої густини покривної композиції 1,050-1,060 г/см³.

Структуруючі агенти додають в останню чергу, перед використанням покривної композиції.

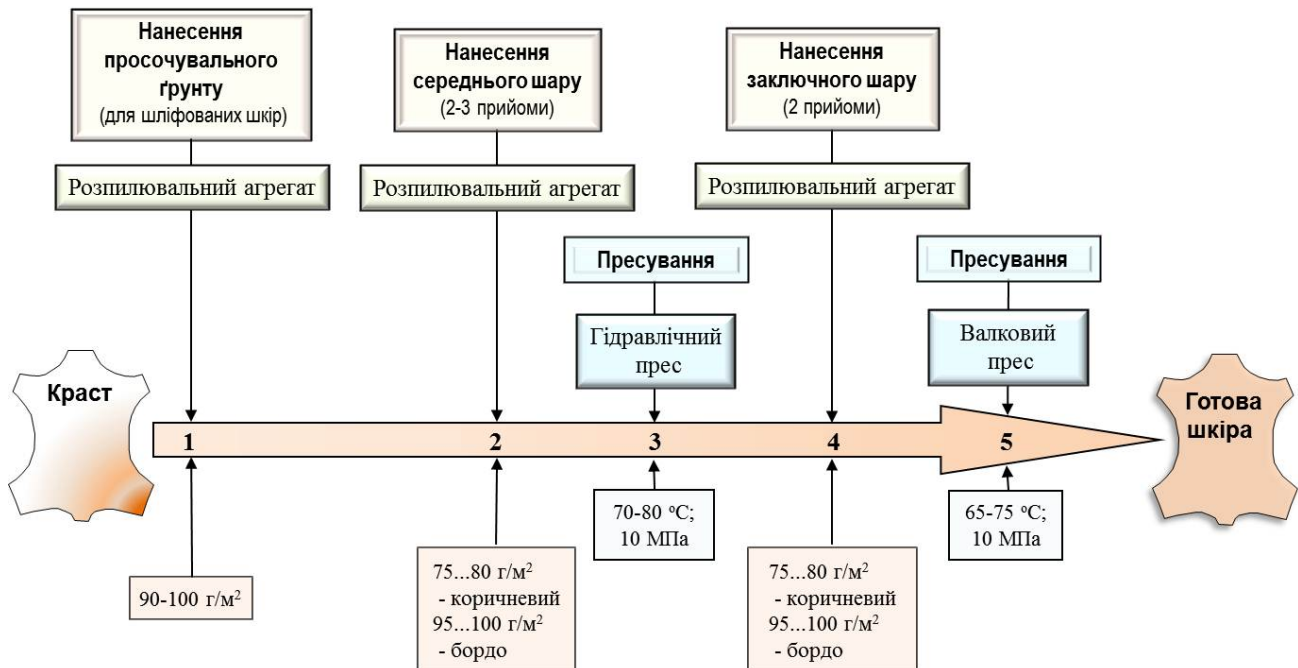


Рисунок 4.2 – Технологічна схема формування емульсійного покриття модифікованими акриловими композиціями

Оздоблювання виконують після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій. На шкіри наносять композицію МАК розпиленням на агрегаті МАП у кілька прийомів з проміжним підсушуванням. Потім шкіри пресують, після чого на лицьову поверхню також розпиленням на тому ж обладнанні наносять заключну композицію у два прийоми з проміжними підсушуваннями і завершальним пресуванням.

Ефективність емульсійного оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі модифікованих акрилових композицій підтверджується тим, що показники якості цих шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 Шкіра для верху взуття. Фізико-механічні, експлуатаційні та гігієнічні показники дослідних емульсійних покриттів не поступаються показникам покриття, отриманого за стандартною технологією (табл. 4.12).

Використання у складі оздоблювальних композицій колагенових продуктів дає можливість суттєво збільшити адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри, стійкість до багаторазового вигину та мокрого тертя, не погіршуючи при цьому його жорсткості [51]. Збільшення адгезії можливе за рахунок зростання спорідненості компонентів покривної плівки до колагену дерми, утворення додаткових зв'язків між спорідненими структурами колагену дерми та колагенових продуктів, а також за

рахунок проникання покривної композиції у товщу лицьового шару шкіри.

Таблиця 4.12 – Показники емульсійного покриття на лицьовій шкірі

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:						
у сухому стані	435	470	515	450	425	355
у мокрому стані	230	250	270	220	235	180
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:						
у сухому стані	385	425	475	390	380	285
у мокрому стані	195	220	245	190	205	165
Відносна жорсткість на ПЖУ-12М, Н/мм	0,16	0,19	0,21	0,18	0,20	0,18
Стійкість покриття:						
до багаторазового вигину, 10^3 балів	51	49	47	47	45	35
до мокрого тертя, оберти	310	330	350	310	305	210
Повітропроникність, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$	44,7	43,5	42,2	39,0	37,4	43,0
Паропроникність відносна, %	26,1	24,3	22,4	24,4	21,5	23,1

Наявність у складі покривних композицій продукту ФКП порівняно з ОФКП дає можливість отримати дещо вищу адгезію покриття та стійкість до багаторазового вигину. Це пояснюється, відповідно, зростанням спорідненості покриття до шкіри, збільшенням вмісту жорсткого компонента в покритті та формуванням більш пористої структури покривної плівки за рахунок впливу КП.

Структурування покривної плівки поліпшує стійкість покриття до мокрого тертя, однак зменшує його стійкість до багаторазового вигину за рахунок поступового зростання жорсткості полімеру внаслідок додаткового зміцнення його структури. Гігієнічні властивості покриттів на основі модифікованих акрилових композицій не погіршуються порівняно з типовою технологією завдяки формуванню більш пористої та гідрофільної структури полімерної плівки.

Найбільш прийнятним для оздоблення шкір є варіант 3 (табл. 4.12), що включає як структуруючий агент ОСХ в кількості 0,2 % маси полімеру. Введення у покривний склад структуруючого агента СТА також забезпечує отримання покриттів з високими показниками якості, хоча їх абсолютні значення дещо поступаються покриттям, що містять ОСХ.

Зі зростанням у покривному складі вмісту більш гідрофільного ОФКП показники стійкості покривної плівки до багаторазового вигину та мокрого тертя проявляють тенденцію до зниження, однак в усіх

дослідних варіантах покриття фізико-механічні та гігієнічні властивості дещо перевищують або не поступаються властивостям контрольного варіанту покриття, де використовується казеїн.

Для формування заключного шару емульсійного покриття на напівфабрикаті зі шліфованою лицьовою поверхнею, а також для шкір з підвищеною стійкістю до мокрого тертя пропонується використовувати акрилонітроцелюлозну композицію АНЦ. Схема оздоблення шкір залишається без змін, лише заключний шар покриття наносять у два прийоми з використанням АНЦ-композиції при витраті 80 г/м² (табл. 4.11, 4.13).

Таблиця 4.13 – **Склади покривних фарб**

Компонент, концентрація	Вміст, %, за варіантом				
	1	2	3	4	5К
Пігментна паста, 40 %	7,25	7,5	7,0	7,5	10,0
Воскова емульсія, 20 %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10 %	9,25	9,5	—	—	—
Колагеновий продукт ОФКП, 10 %	—	—	12,0	15,0	—
Казеїн, 10 %	—	—	—	—	10,0
Вода	32,0	31,5	29,5	26,0	28,5
Емульсія АНЦ, 20 %	100	100	100	100	—

Шліфування лицьової поверхні кардинально змінює мікро-структуру поверхневого шару шкіряного напівфабрикату, робить його більш розпушеним і проникним для компонентів покривної композиції. Плівкоутворювач значно глибше проникає в товщу дерми, міцніше фіксується в міжволоконному просторі, обволікаючи колагенові пучки, що сприяє зміцненню лицьового шару шкіри за рахунок механічної та хімічної складових адгезійно-когезійних взаємодій поверхневих шарів полімерного покриття та білкового субстрату.

Характер взаємодії в системі шкіра–покриття у разі оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею набагато ширший, оскільки охоплює взаємодію не лише поверхневих шарів на рівні контакту шкіра–покриття, а й включає сюди додаткові напрямні взаємодії, пов'язані з контактами на рівні полімер–волокно чи полімер–пучок волокон, що, безумовно, розширює спектр сил взаємодії покриття зі шкірою і звичайно сприятиме збільшенню кількості точок контактів між поверхнями полімеру та структурних елементів дерми, а, отже, й зміцненню зв'язків, що виникають між компонентами полімерної композиції та структурними елементами дерми.

Оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею покривними композиціями модифікованих поліакрилатів дає можливість суттєво підвищити адгезійну міцність між поверхневими шарами дерми та полімерного покриття як за рахунок активації лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату шляхом шліфування, так і за рахунок поліпшення адгезійної взаємодії внаслідок використання колагенових продуктів у складі покриття, що дає можливість зміцнити розпушений лицьовий шар шкіряного напівфабрикату та створити в його товщі майже гомогенну «дермоподібну» структуру, яка включає пучки колагенових волокон дерми та компактно розташовані між ними агломерати колагенових продуктів. Окрім того, надати цій структурі додаткову кількість реакційноздатних центрів, здатних забезпечити міцний довгостроковий контакт поверхонь покриття і шкіри, що конче потрібно для забезпечення ефекту якісного покривного фарбування.

Усе сказане вище підтверджується фактом зростання адгезії шліфованих шкір порівняно з натуральними при використанні для оздоблення обох видів шкір однакового складу покривної композиції у середньому шарі покриття (табл. 4.12, 4.14).

Таблиця 4.14 – Показники емульсійного покриття на шліфованій шкірі

Показник	Варіант				
	1	2	3	4	5K
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:					
у сухому стані	790	830	780	800	660
у мокрому стані	310	330	280	310	270
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:					
у сухому стані	635	665	630	645	530
у мокрому стані	275	285	245	280	235
Відносна жорсткість шкір по ПЖУ-12М, Н/мм	0,29	0,34	0,38	0,40	0,38
Термомеханічна стійкість, °С	155	158	150	153	138
Стійкість покриття:					
до багаторазового вигину, 10 ³ балів	45	42	39	37	33
до мокрого тертя, оберти	410	420	400	410	225
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	34,3	33,6	29,6	32,2	33,6
Паропроникність відносна, %	23,8	25,3	21,5	24,3	20,1

Наявність у заключному шарі емульсійного покриття нітроцелюлози дає можливість сформувати покривну плівку з високими показниками термостійкості та стійкості до мокрого тертя. Водночас середній шар покриття забезпечує йому необхідні експлуатаційні та

гігієнічні показники, зокрема високу адгезію до шкіри в сухому і мокрому стані, особливо після динамічних впливів, та стійкість до вигину.

Слід зазначити, що оздоблені шліфовані шкіри набувають більшої жорсткості внаслідок просочувального ґрунтування, в процесі якого відбувається ущільнення структури дерми і, насамперед, фіксація пучків колагенових волокон сосочкового шару. Зростання жорсткості як шкіри в цілому, так і безпосередньо покривної плівки, призводить також до певного зниження стійкості покриття до багаторазового вигину. Однак, значення цього показника у дослідних варіантах покриття набагато більші, ніж у покриття, отриманого за типовою технологією оздоблення.

Забезпечення формування якісного покриття на шліфованих та спилкових шкірах можливе також за рахунок використання у складі пігментних паст шкіряного пилу з розміром частинок 0,3-3,0 мкм. Шкіряний пил, що має колагенову природу і містить у своєму складі хімічно зв'язаний хромовий дубитель, тобто той же структуруючий агент ОСХ, є основою для створення ефективних пігментних паст, що містять також у своєму складі захисний колоїд ПВС та пластифікатор і диспергатор [378-381]. Завдяки використанню цієї пігментної пасти у складі покривної композиції можна отримати покривну фарбу, придатну для об'ємного оздоблення валковим методом.

Процес оздоблення шліфованих шкір та спилку полягає у послідовному двостадійному нанесенні з проміжним підсушуванням на шліфований та пресований напівфабрикат акрилової покривної композиції, що містить, окрім емульсії МБМ-3, також розроблений склад пігментної пасти і загусник [382]. Нанесення цієї покривної композиції на шліфовану поверхню напівфабрикату з витратою 250-300 г/м² забезпечує формування рівномірно забарвленого покриття з гарним грифом та високими адгезією і фізико-механічними показниками.

Таким чином, запропонована технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилових композицій, що включають колагенові продукти і структуруючі комплексні агенти, дає можливість отримати покриття на готових шкірах з високими показниками адгезії, термостійкості та стійкості до багаторазового вигину і мокрого тертя. Гігієнічні характеристики цих шкір не поступаються кращим промисловим зразкам.

Розроблена технологія пройшла виробничі випробування на ТОВ «ТОМІГ», АТ «Чинбар» і у 2009 р. впроваджена у промисловість. Порівняння нової технології емульсійного оздоблення із типовою технологією оздоблення шкір та з нормативно-технічною документацією на цей вид шкір підтвердило її високу ефективність, що полягає у формуванні на шкірах емульсійного покриття високої якості, зменшенні

витрат на оздоблювальні матеріали за рахунок використання колагенових вторинних ресурсів та поліпшенні екологічного стану виробництва.

4.3.4 Розробка технології емульсійного оздоблення напівфабрикату модифікованими поліакрилоуретанами

Застосування акрилоуретанових композицій для емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату дає можливість поєднати позитивні властивості кожної складової і завдяки унікальним властивостям поліуретанів отримати необхідні для оздоблення шкіряного напівфабрикату плівкоутворювальні матеріали, які б мали переваги окремих складових, тобто формували покриття з високими, як у поліуретанів, фізико-механічними та термодинамічними характеристиками та задовольняли, як поліакрилати, гарним гігієнічним властивостям покривних плівок.

Проведені дослідження показали [339], що модифікація акрилоуретанів структуруючими агентами і барвниками також впливає на адгезію і термостійкість покриттів. Так, структуруючий агент СТА і азобарвник сприяють підвищенню адгезії до мокрої шкіри на 18-24 %, а термостійкості на 8-12 °C для плівкоутворювача Німавел-26.

Користуючись результатами досліджень модифікації акрилоуретанових полімерів та їх взаємодії зі структурними елементами дерми, а також на основі результатів багатокритеріальної оптимізації параметрів покривного фарбування розроблено технологію емульсійного оздоблення шкір із використанням модифікованих акрилоуретанових композицій (МАУК), що мають високі адгезійні властивості.

В процесі розробки технології емульсійного оздоблення композиціями МАУК визначено оптимальні параметри оздоблення при використанні в композиції поліакрилоуретану Німавел-26, модифікованого структуруючим агентом ОСХ і барвником БКЖ: вміст казеїну – 4,0-4,75 %; ОСХ – 0,7-0,75 % при загальній витраті покривної фарби 175-180 мг/дм².

Модифіковані акрилоуретанові композиції (табл. 4.15) готують у змішувачі. Емульсію Німавел-26 розводять до концентрації 20 %, потім додають послідовно з інтервалом 10-15 хв. при постійному перемішуванні протягом 30 хв. необхідну кількість попередньо розведених розчинів структуруючого агента і азобарвника. Потім додають розчин казеїну та воскову емульсію з концентраціями

відповідно 10 і 20 %, і далі доводять покривну композицію водою до необхідної густини 1,050-1,056 г/см³.

Таблиця 4.15 – Склад акрилоуретанових оздоблювальних композицій

№ пп	Компонент	Вміст (за сухою масою), мас. ч.			
		1	2	3	4
1	Емульсія Німавел-26	100	100	100	100
2	Казеїн	4,5	4,5	5,0	5,0
3	Воскова емульсія	1,5	1,5	1,5	1,5
4	ОСХ	0,6	0,75	—	—
5	СТА	—	—	1,0	1,5
6	БКЖ	0,6	—	1,0	—
7	АТЗ	—	1,5	—	1,5

При формуванні покриття світлих тонів до складу покривних композицій бажано вводити безбарвний структуруючий агент СТА з метою запобігання впливу СА на ясність і чистоту забарвлення покривної плівки. ОСХ можна успішно застосовувати при покривному фарбуванні шкір у темні кольори.

Технологія емульсійного оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями (табл. 4.16) полягає у послідовному нанесенні шляхом розпилення на покривному агрегаті акрилоуретанової композиції із загальною витратою 180-190 г/м² у 2-3 прийоми з проміжним підсушуванням. Закріплення лицьової поверхні виконують нітроцелюлозною емульсією з витратою 50-60 г/м² з подальшим легким пресуванням. Для шліфованих шкір формування покриття починається з нанесення непігментованого просочувального ґрунту, для чого використовують дисперсії СЗП чи композиції модифікованих поліакрилатів.

Розроблені покривні композиції відрізняються природою СА і барвника і охоплюють склади з оптимальними фізико-механічними характеристиками покривних плівок. Для порівняння наведено варіант (5К) покривного складу за типовою технологією (табл. 4.17) [370].

Модифікація акрилоуретанових плівкоутворювачів структуруючими агентами та ароматичними азосполуками дозволяє покращити адгезійні властивості і термостійкість полімерів і, таким чином, забезпечити отримання покриття на шкірі з необхідними показниками якості.

Застосування технології емульсійного оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями, що передбачає формування основного акрилоуретанового і закріплюючого нітроцелюлозного шарів покриття (табл. 4.16), дозволяє покращити наступні показники якості

покривної плівки: адгезію покриття до сухої шкіри майже у 1,5...1,6 рази і до мокрої – на 38...47 %, стійкість до багаторазового вигину – на 59-64 % та до мокрого тертя – на 15 %, термостійкість – на 25-27 °С, а паропроникність – на 12-20 % (табл. 4.17).

Таблиця 4.16 – Технологічні параметри емульсійного оздоблення композиціями МАУК

Найменування та параметри операції	Обладнання	Витрата, г/м ²
Нанесення просочувального непігментованого ґрунту (для шліфованих шкір)	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	80-90
Пресування: 65-75 °С; 10 МПа (для шліфованих шкір)	Гідравлічний прес MP7RS «MOSTARDINI» (Італія)	—
Нанесення середнього шару покриття за 2-3 прийоми	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	60-65
Пресування: 70-80 °С; 15 МПа	Гідравлічний прес MP7RS «MOSTARDINI» (Італія)	—
Нанесення закріплюючого шару	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	50-60
Пресування: 65-75 °С; 10 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—

Таблиця 4.17 – Показники якості покриття на шкірі з використанням емульсії Німавел-26

Показник	Варіанти покривних складів				
	1	2	3	4	5К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м: сухої	470	485	490	530	310
	300	305	325	320	220
Адгезія покриття на шкірі після динамічних впливів, Н/м: у сухому стані	430	460	450	490	255
	275	290	300	305	190
у мокрому стані					
Стійкість покриття до багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	75	72	77	74	47
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти: без закріплення	180	160	210	200	60
	290	300	300	300	260
з закріпленням					
Термостійкість незакріпленого покриття, °С	140	142	144	142	117
Стійкість забарвлення покриття до мокрого тертя, бали	5	5	5	5	3
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	32,3	30,9	30,7	33,3	36,6
Паропроникність відносна, %	20,4	22,2	20,7	23,5	19,5

Отже, розроблена технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилоуретанових композицій, що включають структуруючі комплексні сполуки хрому і титану та азобарвники, дає можливість отримувати на шкірах покриття високої якості, характеристики яких не поступаються кращим промисловим зразкам.

Розроблені технології лакового, анілінового й емульсійного оздоблення шкір реалізовані на існуючому промисловому обладнанні і сприяють зменшенню витрат оздоблювальних матеріалів і тривалості процесу. З огляду на це можна також відмовитись від використання екологічно шкідливих органічних розчинників.

Нові технології оздоблення пройшли виробничі випробування в умовах шкіряного підприємства АТ «Чинбар», де підтверджено їх ефективність. Показники якості оздоблених за новими технологіями шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а розроблені покриття за своїми якісними показниками не поступаються покриттям, отриманим за діючою технологією.

Таким чином, на основі теоретичних і експериментальних досліджень отримано розчини і водні дисперсії структурно забарвлених поліуретанів, молекули яких містять численні реакційноздатні функціональні групи. Розроблено спосіб модифікації поліакрилатів і поліакрилоуретанів похідними колагену. Це дало можливість отримати ефективні плівкоутворювачі з гідроксильними, карбоксильними й аміногрупами, здатними до адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі.

Встановлено характер взаємодії полімерних плівкоутворювачів зі структурними елементами дерми шляхом утворення додаткових координаційних і водневих зв'язків. Оптимізовано покривні композиції та параметри формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті, що дало можливість розробити низку нових технологій оздоблення шкір сучасного асортименту.

Показано, що розроблені технології оздоблення напівфабрикату забезпечують формування різних видів покриття високої якості, а саме: підвищену адгезію до сухої і мокрої шкіри відповідно на 47-58 і 38-47 %, стійкість до багаторазового вигину і мокрого тертя на 30-60 і 19-27 %; термостійкість до 154-158 °С і морозостійкість до -48...-52 °С та фізико-механічні й гігієнічні показники в середньому в 1,3-1,6 рази порівняно з отриманими за типовими технологіями.

Розроблені технології забезпечують економію хімічних матеріалів за рахунок зменшення їх витрат у 1,65-3,6 рази, спрощення та скорочення тривалості процесу у 1,25-1,3 рази, підвищення сортності шкір на 0,3-0,4 %, а також випуск конкурентоспроможної продукції і поліпшення екологічної безпеки виробництва.

Коновал В. П., Гаркавенко С. С.

5 РЕСУРСОЗБЕРЕЖНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВЗУТТЄВИХ ВИРОБІВ

Розробка сучасних технологій взуттєвого та шкіргалантерейного виробництва має здійснюватися на основі врахування комплексу високих споживчих властивостей і впровадження у промислове виробництво ресурсозбережних, високоефективних технологій їх виготовлення. Дотримання цих принципів стало основою розробки концептуальної моделі вибору технологій виготовлення виробів.

5.1 Концептуальна модель розробки новітніх технологій виробництва шкіряних виробів

Концепція формування конкурентоспроможності виробів на етапі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва передбачає розробку моделі вибору технології, що враховує вплив чинників зовнішнього середовища та неконтрольованих підприємством [383].

Гнучкість, як принцип діяльності підприємства в сучасних ринкових умовах, передбачає можливість швидкої переорієнтації підприємств на виробництво товарів, попит на які ситуаційно змінюється внаслідок погодних умов чи непередбачуваних змін попиту на окремі асортиментні позиції; гнучкість розглядається як основа реалізації стратегічних напрямів підвищення конкурентоспроможності. Крім того, інновації в конструкціях взуття потребують відповідних змін технології його виготовлення, хоча витрати, пов'язані з цим, не завжди адекватні ефекту від реалізації продукції.

Зазначена ситуація вимагає такого підходу до розробки нових та вдосконалення наявних на підприємстві технологій, за якого досягається збільшення питомого споживчого ефекту від впровадження інновацій та зменшення ціни споживання.

Концептуальну модель вибору технології виготовлення взуття [384] наведено на рис. 5.1.

Методологією дослідження граничної цінності атрибутів товару, що з максимальною вірогідністю відображує реальну поведінку споживачів, є мультиатрибутивна модель товару, побудована на основі декомпозиційного підходу. В результаті дослідження при цьому визначаються часткові корисності атрибутів, що характеризують надійність,

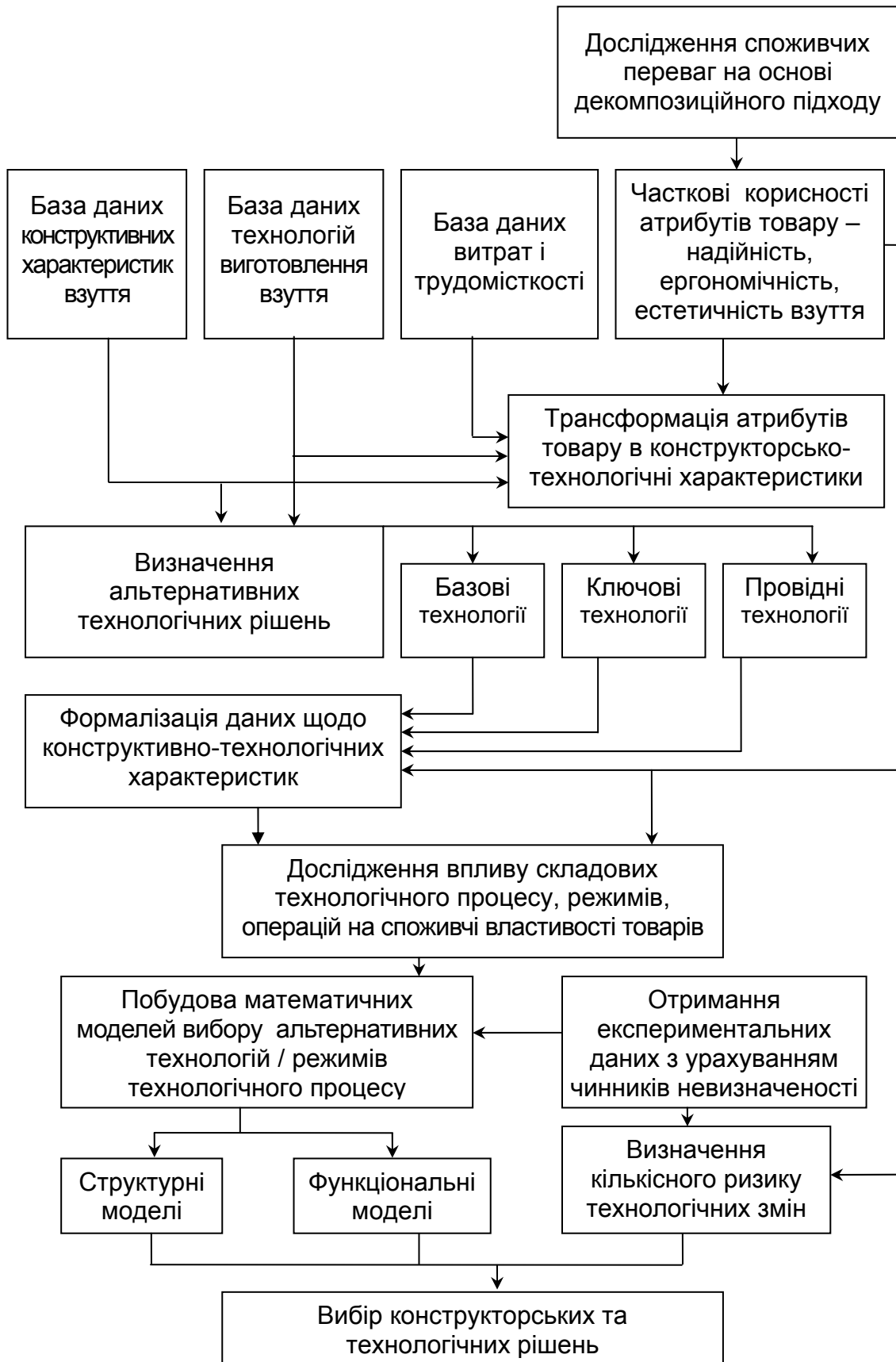


Рисунок 5.1 – Концептуальна модель вибору технології виготовлення взуття з урахуванням вимог щодо адаптації до стохастичних чинників зовнішнього середовища

ергономічність, естетичність, екологічність, гігієнічність взуття. Після отримання значень часткових корисностей встановлюють показники вагомості кожного атрибута, за допомогою яких визначається доцільність технологічних змін, що має на меті покращення споживчих властивостей товару. На наступному етапі атрибути товару трансформуються у конструкторсько-технологічні характеристики виробів.

Паралельно процесу ринкових досліджень, які проводяться для отримання зовнішньої інформації щодо споживчих переваг, створюються відповідні бази даних для проектування, оцінювання та вибору технологічного процесу. Розробка їх здійснюється на основі структурно-логічних моделей, що охоплюють дані щодо предикатів виробів – конструктивних характеристик, технологій виготовлення, а також відповідних матеріальних, фінансових, трудових ресурсів підприємства. Отримана в результаті формування база даних дає змогу оцінювати вплив технологій, окремих технологічних процесів, а також режимів виконання технологічних операцій на споживчі властивості товарів [385-393].

Після формування відповідних баз даних мають бути визначені альтернативні технологічні рішення, що забезпечують певні рівні атрибутів товару. При цьому, відповідно до впливу на конкурентоспроможність підприємства, вирізняють три типи технологій – базові, ключові та провідні. Подальший процес вибору конкуренто-спроможних технологій передбачає формалізацію даних щодо конструктивно-технологічних характеристик, обраних як об'єкт потенційних технологічних змін, наприклад визначення показників, що характеризують надійність взуття – міцність кріплення, естетичність та ергономічність – формостійкість, показники водостійкості, паропроникність та інші показники гігієнічності матеріалів [388, 390, 391].

Дослідження впливу складових технологічного процесу, режимів технологічних операцій на споживчі властивості виробу передбачає побудову відповідних математичних моделей, які передбачають вибір альтернативних технологій чи режимів у формі структурних чи функціональних моделей. При виконанні експериментальних досліджень у реальних умовах експлуатації мають бути враховані чинники невизначеності. На основі отриманих у результаті математичного моделювання даних на наступному етапі вибору конкурентоспроможних технологій проводиться кількісний аналіз ризику технологічних змін. Завершальна складова концептуальної моделі передбачає вибір

конструкторських і технологічних рішень, що забезпечують граничний рівень корисності атрибутів товару.

Виходячи з аналізу суті методів оцінювання конкурентоспроможності об'єктів, для вибору відповідних технологій використовують підходи на основі визначення їх інтегральних показників – рейтингу, групових параметричних індексів, коефіцієнту еластичності, впливу технологій на споживчі властивості товару, кластерного аналізу. Цю процедуру оцінювання можна виконати за допомогою методу аналогій, аналізу еластичності, методу імітаційного моделювання, аналізу ризику збитків тощо.

Вибір конкурентоспроможних технологій запропоновано здійснювати шляхом аналізу їх впливу на формування споживчих характеристик способом інтегральної оцінки ризику нововведень на основі кластерного аналізу [383] або за значенням коефіцієнта еластичності E_m , що характеризує поліпшення споживчих властивостей з урахуванням зміни витрат, пов'язаних з освоєнням технологій, альтернативних діючим на підприємстві:

$$E_m = \frac{\Delta K}{\Delta B} \cdot \frac{B_{\text{баз}}}{K_{\text{баз}}}, \quad (5.1)$$

де ΔK – зміна часткових корисностей атрибутів; $B_{\text{баз}}$, ΔB – витрати, пов'язані з виготовленням виробів за існуючою і розробленою технологіями відповідно; $K_{\text{баз}}$ – базові корисності консументних атрибутів виробів зі шкіри.

Запропонований метод оцінювання технологій чи технологічних процесів за консументними характеристиками базується на відповідних семантичних диференціалах, які розробляються за результатами експериментальних досліджень, – впливу режимів технологічних процесів на споживчі властивості товарів.

5.2 Удосконалення методології антропометричних досліджень стоп у процесі визначення параметрів колодки

Якість взуття характеризується комплексом властивостей, серед яких важливе значення має комфортність, забезпечувана відповідністю взуття антропометричним, фізіологічним та біомеханічним особливостям стоп і гомілки, які трансформуються в параметри колодки. Висока якість досягається завдяки методології антропометричних досліджень. Складність цього процесу визначається, насамперед, тим,

що формостійкість конструкції взуттєвого виробу не тільки забезпечується відповідністю форми й розмірів колодки та стопи, але залежить також від пакетів матеріалів деталей верху й низу, технологій формування взуття, режимів та якості виконання технологічних операцій складання взуття.

Використання методів антропології в сукупності з дослідженнями біомеханіки стопи стало важливим чинником підвищення якості створення внутрішньої форми і дало змогу розробити методику безпосереднього переходу від аналізу параметрів стопи до проекту колодки і розрахунку розмірно-повнотного асортименту з використанням сучасного програмного забезпечення [394-398]. При цьому запропоновано принципово нову методику безконтактного вимірювання стоп на автоматичному вимірювальному пристрої.

Методику безпосереднього вимірювання параметрів стоп апробовано в процесі репрезентативного вибіркового антропометричного й біомеханічного дослідження [399-406] стоп дітей віком від 1 до 14 років, юнаків і дівчат віком 15-20 років, жінок і чоловіків віком 19-29 років, людей похилого віку від 55 до 70 років, а також стоп різних сегментів споживачів – шахтарів, робітників газової та металургійної промисловості, військовослужбовців, вагітних жінок, спортсменів тощо [407-411]. На основі проведених досліджень розроблено алгоритм і комп'ютерну програму обробки антропометричних даних [394, 412].

Відомо, що стопи дітей не є зменшеною копією стоп дорослих, тому при аналізі їхніх характеристик враховувались не тільки антропометричні, а й морфо-функціональні та біомеханічні особливості.

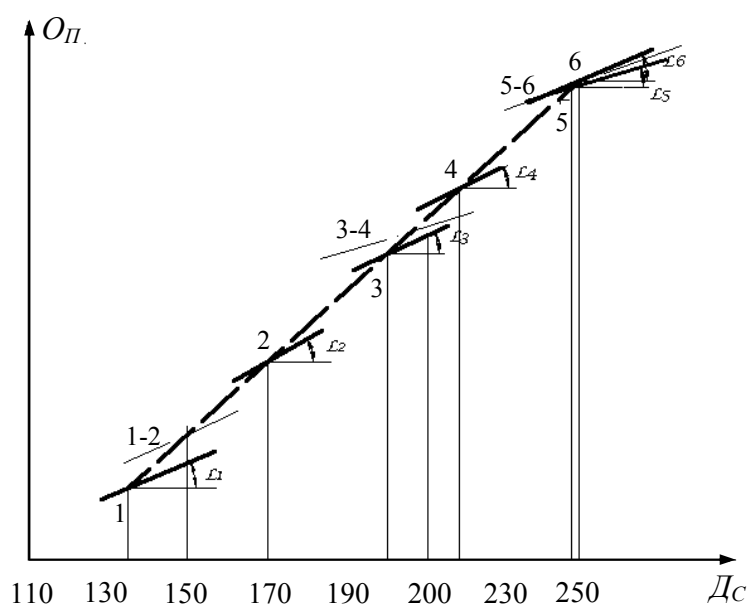


Рисунок 5.2 – Залежність O_n і D_c дітей віком від одного до шести років

Установлено 17 антропологічних параметрів стоп в результаті обстеження понад 1000 дітей дошкільного і 6000 шкільного віку [413].

Як показано на рис 5.2, між довжиною стопи D_c та обхватом в пучках O_n існує взаємозв'язок, який залежить від віку дітей. Залежність має екстремальний характер. Так, функція параметрів стоп дітей від 1 до 6 років має центр у точці 3, що означає збільшення обхватних параметрів у групі дітей ясельного віку та

зменшення на одну-дві повноти – у перехідному до юнацького віку. Аналогічні залежності встановлено і для інших вікових груп.

З метою використання результатів дослідження у виробництві здійснено оцінку розбіжності коефіцієнтів регресії у отриманих рівняннях за теорією довірчих інтервалів. Показано можливість попарного об'єднання рівнянь (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Взаємозв'язок довжини і охопту в пучках стопи дітей

№	Група дітей	Залежність
1	дошкільна	$O_{n1} = 0,49 D_{c1} + 77,6$
2	шкільна молодша	$O_{n2} = 0,62 D_{c2} + 60,0$
3	– старша	$O_{n3} = 0,73 D_{c3} + 44,0$

Розрахунки з використанням наведених рівнянь покладено в основу розроблення нової системи градуювання колодок дошкільної і підліткової (хлопчачої) груп. Щодо стоп дорослих, обґрунтовано необхідність виокремлення з чоловічої та жіночої груп окремої молодіжної групи віком 18–20 років не тільки за естетичними характеристиками, а й за ергономічними формами й розмірами колодок. З цією метою проведено порівняльні дослідження і встановлено суттєві відмінності основних розмірів ступні людей 35–45 років і юнаків.

Для глибшого аналізу відмінності типології стопи використано методи множини кореляційного й регресійного аналізу проведені за D_c , O_n , III_n , $III_n'_{ям}$. Сукупні значення коефіцієнтів множини кореляції й регресії між цими величинами виводили за визначниками симетричної матриці [414].

Здійснено антропологічні та біомеханічні дослідження стоп людей літнього віку. При обстеженні визначали їхні деформаційні та фізіологічні особливості. Результати досліджень вказують на різне відношення розмірних ознак стоп людей літнього та середнього (30–39 років) віку. При цьому повнота колодки зростає на один розмір.

Встановлено суттєві специфічні відмінності стоп спортсменів, які займаються різними видами спорту, робітників різних галузей, вагітних жінок тощо.

5.2.1 Антропофункціональні математичні моделі середньотипових стоп

Для теоретичного обґрунтування необхідності розробки окремих форм колодок для взуття людей різних статевих груп, а також колодок

для різної висоти каблука розроблено комплексну математичну модель стопи, яка відображує антропометричні, морфологічні й функціональні (біомеханічні) дані співвідношення різних розмірів стопи і статеві-вікових груп [415-419].

Антропофункціональну математичну модель середньотипових стоп юнаків і чоловіків наведено на рис. 5.3.

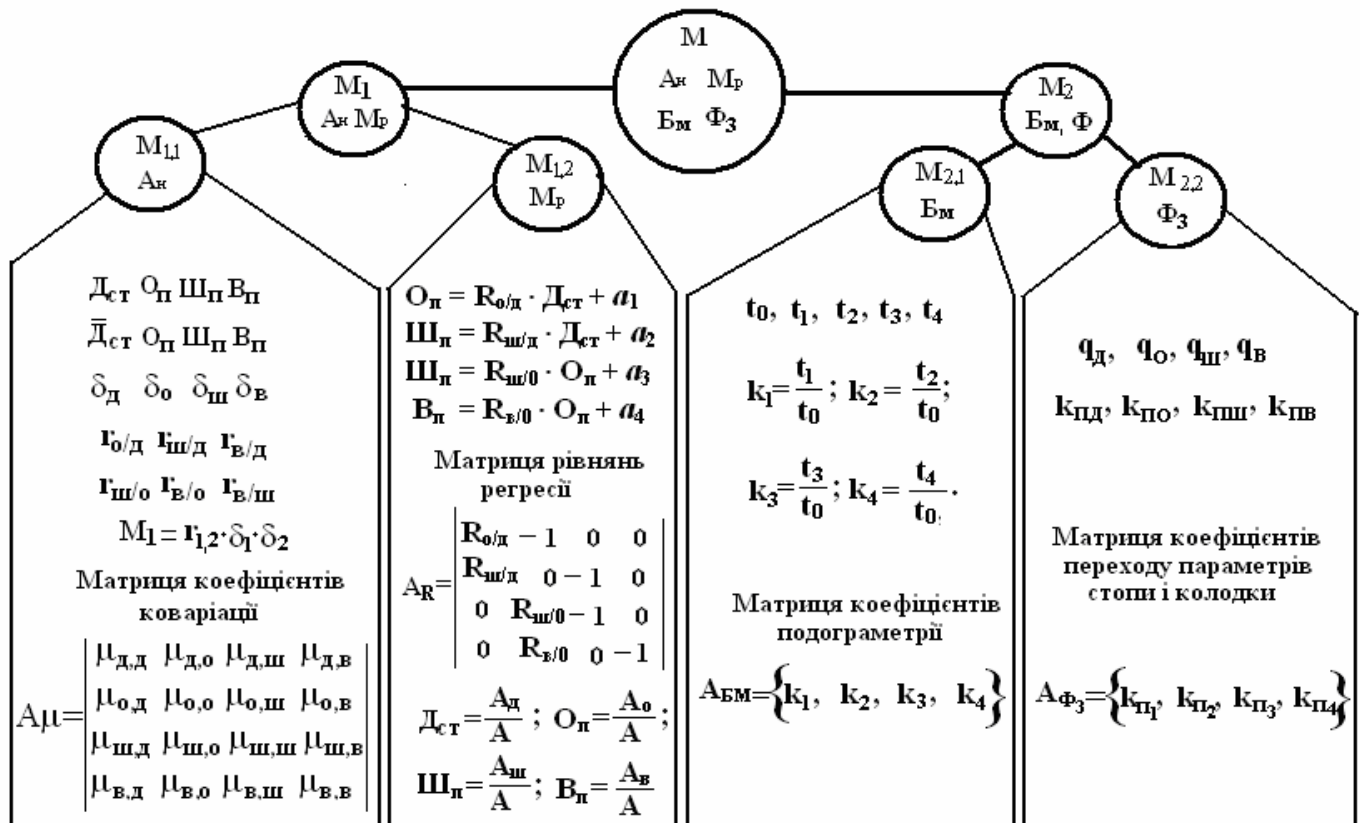


Рисунок 5.3 – Антропофункціональна математична модель середньотипової стопи

Множина «М» охоплює всі вибіркові характеристики стопи: антропометричні – Ан, морфологічні – Мр, біомеханічні – Бм, фізіологічні – Фз досліджуваної генеральної сукупності населення.

Множини поділяються на підмножини. Підмножина M_1 характеризує вибіркову сукупність з двох статичних показників – антропометричного $M_{1.1}$, яка охоплює основні розміри стоп, і морфологічного $M_{1.2}$, що характеризує типологію за співвідношенням їх. Підмножина M_2 визначає функціональні характеристики стопи в динаміці та у взаємодії системи стопа-взуття.

Надалі всі характеристики системи будемо описувати у вигляді логічних математичних залежностей. У підмножині M_1 розглядаються характеристики вибіркових параметрів стоп $D_c, O_n, Ш_n, B_n$ за їх середніми арифметичними значеннями, середніми квадратичними відхиленнями й коефіцієнтами кореляційної залежності. Для виявлення

взаємозв'язку чотирьох параметрів визначається коефіцієнт коваріації:

$$M_{x,y} = r_{y/x} \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y.$$

Залежність усіх параметрів наведено у вигляді симетричної матриці четвертого порядку коефіцієнтів коваріації, яка після перетворення записується так:

$$A_H = \left| \sigma_D^2 \cdot \sigma_O^2 \cdot \sigma_{Ш}^2 \cdot \sigma_B^2 \right| \cdot \begin{vmatrix} r_{D,D} & r_{O,D} & r_{Ш,D} & r_{\Delta,D} \\ r_{D,O} & r_{O,O} & r_{Ш,O} & r_{\Delta,O} \\ r_{D,Ш} & r_{O,Ш} & r_{Ш,Ш} & r_{\Delta,Ш} \\ r_{D,B} & r_{O,B} & r_{Ш,B} & r_{\Delta,B} \end{vmatrix} \quad (5.2)$$

Після низки математичних операцій і розрахунків рівняння можна подати у вигляді матриці, яка визначає залежність усіх параметрів і яку можна вважати детермінантою A_R узагальненого взаємозв'язку чотирьох розмірів стоп:

$$A_R = \begin{vmatrix} D_c & O_n & Ш_n & B_n & a_i \\ R_{O/\partial} & -1 & 0 & 0 & -a_1 \\ R_{Ш/\partial} & 0 & -1 & 0 & -a_2 \\ 0 & R_{O/\partial} & -1 & 0 & -a_3 \\ 0 & R_{Ш/\partial} & 0 & -1 & -a_4 \end{vmatrix}, \quad (5.3)$$

У першому вертикальному стовпці наведено коефіцієнти кореляції D_c , в другому – обхвати в пучках O_n , в третьому – ширини в пучках $Ш_n$, в четвертому – висоти пучків B_n . Подібний розрахунок проведено для різних груп населення.

Для конкретних значень кожного з чотирьох розмірів стоп юнаків детермінанта A_R дорівнює:

$$A_R = \begin{vmatrix} D_c & O_n & Ш_n & B_n & a_i \\ 0,47 & -1 & 0 & 0 & -a_1 \\ 0,212 & 0 & -1 & 0 & -a_2 \\ 0 & 0,386 & -1 & 0 & -a_3 \\ 0 & 0,142 & 0 & -1 & -a_4 \end{vmatrix} = 0,0306$$

Визначення окремих детермінант за розмірами A_D , A_O , $A_{Ш}$, A_B дає змогу розрахувати будь-який з отриманих параметрів багатовимірного поєднання стоп людей.

Як зазначалося вище, підмножина M_2 характеризує функціональні динамічні характеристики стоп і містить дві складові: $M_{2,1}$ – біомеханічні параметри, які визначаються часом фази опори й переносу ноги (t_0, t_1, t_2, t_3, t_4) або їх співвідношенням; $M_{2,2}$ – фізіологічні параметри, що характеризують співвідношення між основними розмірами стопи та внутрішньою формою взуття.

Для їх розрахунку визначаються коефіцієнти науково обґрунтованих співвідношень типової стопи та раціональної внутрішньої форми взуття: q_D – за довжиною; q_O – за обхватом тощо. Також враховуються технологічні фактори, названі коефіцієнтами переходу: від довжини стопи до довжини устілки – Π_D , по обхвату в пучках – Π_O , ширині – $\Pi_{Ш}$ та висоті – Π_B .

При цьому загальні коефіцієнти переходу дорівнюють: по довжині $K_D = q_D \cdot \Pi_D$; по обхвату $K_O = q_O \cdot \Pi_O$; по ширині $K_{Ш} = q_{Ш} \cdot \Pi_{Ш}$; по висоті $K_B = q_B \cdot \Pi_B$ [402].

Довжина сліду колодки $D_{сл}$ визначається за виразом:

$$D_{сл} = D_c + P_1 + P_2 + P_3 - S, \quad (5.4)$$

де D_c – довжина стопи; P_1 – зміна довжини стопи в динаміці; P_2 – величина піврічного приросту стопи дітей; P_3 – збільшення сліду залежно від моди на форму носка; S – відстань від проекції початку D_c до початку відбитку сліду п'ятки. При визначенні коефіцієнту переходу

обхвату $K_o = \frac{O_\kappa}{O_c}$ враховували антропологічний та біомеханічний

коефіцієнт K_ϕ . При визначенні коефіцієнту переходу в пучках враховуються властивості матеріалів при формуванні заготовки K_m і при зберіганні взуття K_3 :

$$K_o = K_\phi \times K_m \times K_3, \quad K_\phi = 1 + \frac{\Delta O_n + \Delta O_d - \rho}{O_c}, \quad (5.5)$$

де ΔO_n – величина, на яку змінюється обхват в пучках у динаміці; ΔO_d – величина піврічного приросту стопи дітей; ρ – допустима величина зміни обхвату для забезпечення нормального функціонування стопи. K_m залежить від фізико-механічних властивостей матеріалу. Так,

деформація опойка – 1,14 %, тому $K_{\text{м}} = \frac{100}{100+1,14} = 0,94$, а усадка при зберіганні взуття деталей верху становить близько 5 %, тому $K_3 = \frac{100}{100-5} = 1,05$.

Коефіцієнт ширини колодки $K_{\text{ш}}$ в пучковій частині ($0,68D_c$) залежить від ширини стопи при опорі ΔIII_1 , припуску на утворення границі колодки ΔIII_2 , товщини матеріалу верху t_g та коефіцієнту його ущільнення при формуванні K_y :

$$K_{\text{ш}} = \frac{III_c + \Delta III_1 + \Delta III_2 - 2t_g \times K_y}{III_c} \quad (5.6)$$

Математична модель залежності M_{22} наводиться у вигляді матриці вектора стрічки: $A_{\text{фз}} = \{K_D, K_O, K_{III}, K_B\}$.

За аналогічною схемою, але з розрахунками лише трьох розмірів – довжини стопи, обхвату пучків і ширини в пучках – створено математичну модель для різної висоти каблука. Для цього в підмножині M_{11} розглянуто конкретні середні арифметичні значення цих параметрів: для висоти підйому п'ятки 0 мм – $D_c = 246,9$ мм.; $O_n = 236,2$ мм; $III_n = 83,6$ мм; для висоти підйому п'ятки 60 мм – $D_c = 251,0$ мм; $O_n = 234,7$ мм; $III_n = 82,5$ мм.

Взаємозалежність цих параметрів наведено у вигляді матриці третього порядку коефіцієнтів коваріації. Детермінанта матриці A_{μ} , що відображає взаємозв'язок між трьома розмірами стопи які властиві лише для даної вибіркової сукупності стоп, має такі значення: для висоти підйому п'ятки 0 мм – 0,203, для висоти 60 мм – 0,295.

У процесі дослідження залежності трьох основних параметрів стопи з врахуванням біомеханічних, фізіологічних, технологічних факторів також наводили у вигляді матриці коефіцієнтів переходу від стопи до параметрів колодки. Визначено, що детермінанта пропорційності A_R для взуття без каблука дорівнює 6,82, а для взуття з висотою каблука 60 мм – 10,016. Коефіцієнт переходу по довжині K_D для безкаблучного взуття становить 1,05, а для взуття з висотою каблука 60 мм – 1,038, по обхвату 0,99. Коефіцієнт переходу від ширини контура стопи до ширини сліду колодки на ділянці пучків становить 0,9.

Отже, матриця коефіцієнтів переходу від параметрів стопи до параметрів колодки матиме вигляд: для безкаблучного взуття – {1,05, 0,99, 0,9}, а для висоти каблука 60 мм – {1,038, 0,99, 0,9}. Під час експерименту було встановлено, що залежність довжини плантарної поверхні стопи від висоти підйому п'яткової частини має параболічний характер і параметри колодок треба визначати з урахуванням висоти каблука.

На антропометричні дані стоп населення впливають також зовнішні чинники, серед яких особливе значення має вплив сонячної активності у рік народження людини, що слід враховувати у процесі формування розмірно-повнотного асортименту взуття [420-423].

5.2.2 Ефективна оцінка розподілу частот розмірних ознак стоп

З метою антропологічної стандартизації параметрів стоп населенні України за III_n , O_n і B_n [413, 424, 425] проведено аналіз їх емпіричного розподілу за рівнянням Лапласа-Гаусса. В результаті встановлено, що закон нормального розподілу правомірний тільки для однорідних вибірових розподілів за довжиною. Аналіз отриманих результатів розподілу параметрів стоп за III_n і O_n (рис. 5.4, 5.5) свідчить про значне відхилення емпіричного розподілу від теоретичного праворуч (близько 9 мм, або 5,3%). Математична оцінка за критерієм χ^2 підтверджує встановлену правобічність, тобто невідповідність нормальному розподілу за III_n .

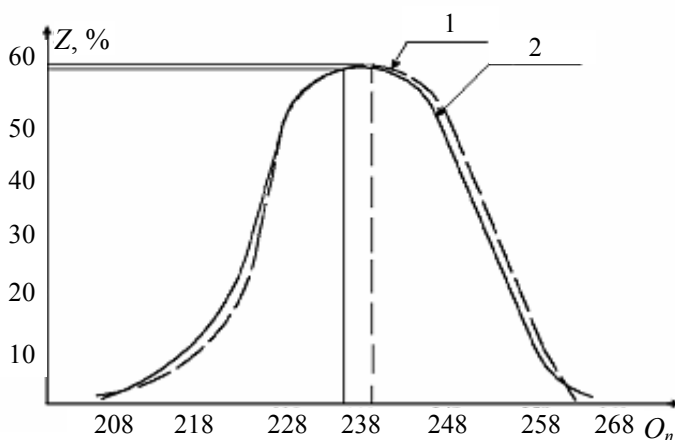
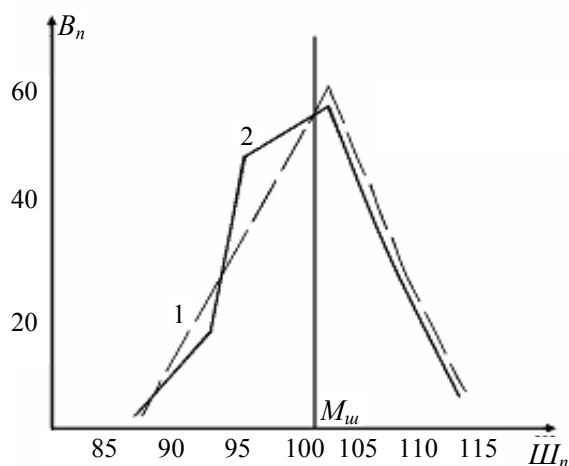


Рисунок 5.4 – Теоретична (1) і емпірична (2) залежність висоти та ширини пучків
Рисунок 5.5 – Емпіричний логнормальний (1) і нормальний розподіл (2) за обхватом у пучках

Результати цих досліджень підтверджуються теорією антропологічної стандартизації, згідно з якою розподіл частот обхватних розмірів тіла людини, який має суттєву позитивну асиметрію, з більшою точністю можна описати логарифмічною трансформацією нормального розподілу – логнормальним розподілом:

$$f(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi} \ln \left\{ \frac{\sigma_x^2}{[M(x)]^2} + 1 \right\}} \exp \left\{ -\frac{\ln x - \ln M(x) + \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\sigma_x^2}{[M(x)]^2} + 1 \right\}}{2 \ln \left\{ \frac{\sigma_x^2}{[M(x)]^2} + 1 \right\}} \right\} \quad (5.7)$$

де $\ln x$ – натуральний логарифм будь-якого розміру; $\ln M(x)$ – логарифм середнього значення розміру.

Розрахунки підтвердили високий ступінь відповідності теоретичних часток логнормального розподілу емпіричним вибіркам за розмірами обхвату й ширини стоп.

У зв'язку з цим запропоновано уточнене формулювання першого закону розподілу частоти розмірних ознак стоп [426–431]:

– розподіл частот довжини стоп до середини першого пальця і внутрішнього й зовнішнього пучків виражається законом нормального розподілу;

– розподіл частот за обхватом і шириною стоп має правобічну асиметрію і з більшою ймовірністю описується закономірністю логарифмічного нормального розподілу;

– використання формули (5.7) для розрахунку повнотного асортименту дає змогу знизити похибку.

Існуюча в промисловості система розрахунку параметрів колодок у серії базується на середньоквадратичній прямолінійній регресійній залежності виду $y = kx + b$ між середніми розмірами поперечних параметрів стоп та довжиною. Математико-ймовірнісний аналіз антропологічних матеріалів показав, що поле поєднання двох параметрів при достатньо високому коефіцієнті кореляції описується кореляційним еліпсом розсіювання (рис. 5.6), контури якого визначаються з рівняння:

$$C^2 = \frac{1}{1 - r_{x,y}^2} \left[\left(\frac{x_i - M_x}{\sigma_x} \right)^2 - 2r_{x,y} \frac{(x_i - M_x)}{\sigma_x} \frac{(y_i - M_y)}{\sigma_y} + \left(\frac{y_i - M_y}{\sigma_y} \right)^2 \right], \quad (5.8)$$

де C – постійна для даного еліпсу величина; $r_{x,y}$ – коефіцієнти кореляції досліджуваних розмірів; x_i, y_i – поточкові значення розмірів; σ_x, σ_y – середні квадратичні відхилення; M_y, M_x – їхні середні значення.

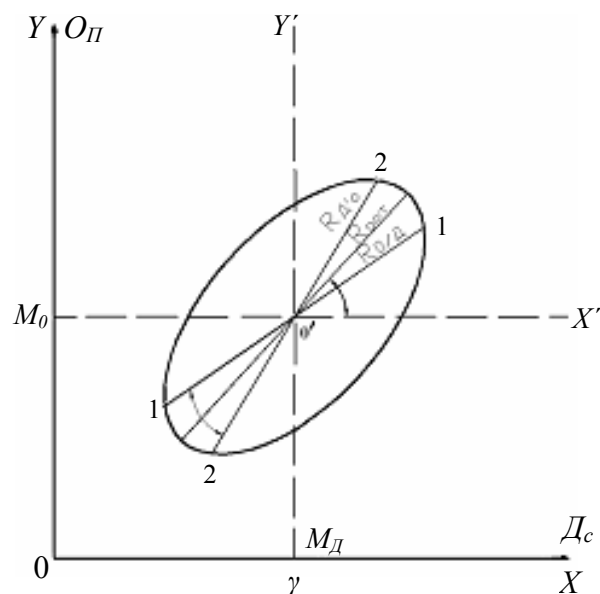


Рисунок 5.6 – Еліпс розподілу стоп юнаків за розмірами O_{Π}, D_c

Ймовірність частоти C є ймовірністю щільності нормального двовимірного розподілу $P(C)$, що визначається з рівняння [413]:

$$P(C) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sqrt{1-r_{x,y}^2}} l^{-\frac{C^2}{2}} \Delta x \Delta y \quad (5.9)$$

де $\Delta x, \Delta y$ – нормовані величини інтервалів для прийнятої системи нумерації.

В еліпсі розсіювання з однаковою ймовірністю можна розглядати зв'язок параметрів як у прямій, так і у зворотній залежності:

$$M\{x/y\} = M_x + R_{x/y}(y - M_y) \quad (5.10)$$

де $R_{x,y}$ ($R_{D/O}$) – коефіцієнт регресії прямої залежності; $R_{y,x}$ ($R_{O/D}$) – коефіцієнт регресії зворотної залежності розмірів.

Лінії цих регресій перетинаються в центрі еліпса, що має координати M_x і M_y . Геометричним центром¹ множини пар значень x та y є головна вісь еліпса, яка називається лінією ортогональної регресії і рівняння якої має вид:

$$(x - M_x) \sin \alpha - (y - M_y) \cos \alpha = 0, \quad (5.11)$$

де $y = M_y + \operatorname{tg} \gamma (x - M_x)$, γ – кут лінії ортогональної регресії з віссю Ox .

Після математичних перетворень отримуємо вираз:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{2r_{x,y}\sigma_x\sigma_y} \left[\sigma_y^2 - \sigma_x^2 \pm \sqrt{(2r_{x,y}\sigma_x\sigma_y)^2 + (\sigma_y^2 - \sigma_x^2)} \right] \quad (5.12)$$

Розрахунки, зроблені за цими рівняннями, свідчать про наявність різниці між значеннями параметрів, отриманих з використанням функцій прямої регресійної й ортогональної залежності. Зокрема, при прямій регресійній залежності обхват у пучках стоп юнаків становить $0,46D_c + 122,8$, а при ортогональній – $0,754D_c + 40,7$. Визначена за чотирма параметрами різниця обхватів в розмірах стоп, обчисленими різними

¹ Зводить до мінімуму суму квадратів перпендикулярних відхилень.

способами (табл. 5.2), коливається від $-6,9$ до $+7,6$ мм, що має велике практичне значення, оскільки градування розмірів колодок у серії за прямою регресією призводить до збільшення обхватних параметрів малих номерів і зменшення великих. У наведеному прикладі ця різниця становить ± 6 мм, що дорівнює одиниці повноти.

Аналіз антропометричних даних населення України показує, що існуюча система градування колодок за рівнянням прямої регресії дає протилежні результати. Така розбіжність була усунута при користуванні ортогональною залежністю розмірів.

Таблиця 5.2 – Різниця розмірів, визначених за рівняннями прямої та ортогональної залежностей

Параметр	Великі розміри $M+2\sigma$, мм		Малі розміри $M-2\sigma$, мм		Різниця, мм		Різниці за критерієм Z , %	
	за рівняннями регресії				$M+2\sigma$	$M-2\sigma$	P-0,95	P-0,99
	прямої	орто- гональ- ної	прямої	орто- гональ- ної				
Обхват у пучках O_n	262,0	268,0	240,6	234,0	-6,0	+15,6	1,11	1,43
Охват посере- дині O_c	276,1	283,0	252,0	244,4	-6,9	+7,6	1,17	1,55
Ширина в пучках $Ш_n$	106,8	107,8	95,9	24,9	-1,0	+1,0	0,59	0,78
Ширина п'ятки $Ш_{n'ям}$	77,2	77,7	69,4	68,9	-0,5	+0,5	0,48	0,63

Другий закон розподілу розмірів пропонується в такому формулюванні: найімовірніші значення поперечних розмірів стоп O_n і $Ш_n$ пов'язані з їх довжиною $Д_c$ ортогональною регресійною залежністю

$$\begin{aligned} O_n &= \operatorname{tg} \alpha_1 D_c + v_1 \\ Ш_n &= \operatorname{tg} \alpha_2 D_c + v_2, \end{aligned} \quad (5.13)$$

де v_1, v_2 – вільні члени рівнянь.

Визначені коефіцієнти кореляційної $r_{y,x}$ і регресійної $R_{y,x}$ залежності однойменних розмірів з їх середнім значенням. Найбільшим був коефіцієнт зв'язку² між довжиною до середини великого пальця і довжиною стопи – 0,93. Інші значення коефіцієнта – від 0,89 до 0,49, а для різнойменних Д–О вони ще нижчі – 0,52–0,44.

² Тільки при $r_{y,x} \approx 1$ можна стверджувати, що ця залежність функціональна.

Для встановлення зв'язку між однойменними розмірами стоп авторами проведено оцінку значущості й щільності регресійної та кореляційної залежностей з використанням теорії довірчості інтервалів. Довірчий інтервал коефіцієнта кореляції генеральної сукупності $\rho_{y,x}$ по виборчому емпіричному коефіцієнту $r_{y,x}$ визначали за формулою:

$$r_{y,x} - t_g \sigma_r < \rho_{y,x} < r_{y,x} + t_g \sigma_r, \quad (5.14)$$

де $r_{y,x}$ – емпіричний коефіцієнт кореляції; t_g – параметр Лапласа, що залежить від рівня заданої довірчої ймовірності: при $\rho = 0,95$ $t_g = 1,96$, при $\rho = 0,997$ $t_g = 2,99$.

Для оцінки емпіричних коефіцієнтів регресії $R_{x,y}$ проведено розрахунок їх середніх квадратичних похибок $\sigma_{R_{x,y}}$ за формулою:

$$\sigma_{R_{x,y}} = \frac{1 - R_{x,y}^2}{\sqrt{n}} \quad (5.15)$$

де n – обсяг вибірки.

Розрахунки показали, що похибки коефіцієнтів кореляції на порядок нижчі за значення коефіцієнтів кореляції й регресії. Довірчі інтервали коефіцієнта кореляції для залежності всіх однойменних розмірів є значущими. Довжина до середини першого пальця дорівнює $D_1 = 0,91$, а до зовнішнього пучка – $0,84$. Для інших ознак ці інтервали менші, проте всі вони підпорядковуються кореляційній залежності.

Це дає підстави стверджувати, що між однойменними розмірами стоп існує значна кореляційна, а не пропорційна залежність, яку з найбільшою достовірністю можна описати рівнянням прямолінійної регресії (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Прямолінійна регресійна залежність довжинних і поперечних розмірів стоп

Розмірні ознаки	Рівняння	Відносна похибка, %	Середньо-квадратичне відхилення, мм
Довжина до середини 1 пальця	$D_1 = 0,85D_c + 15,6$	1,50	3,78
Довжина до внутрішнього пучка	$D_2 = 0,65D_c + 17,8$	,30	4,56
Довжина до середини пучка	$D_4 = 0,10D_c + 22,6$	5,40	2,71
Обхват по внутрішньому пучку	$O_1 = 0,93O_n + 15,5$	1,93	4,98
Обхват по $0,5D_c$	$O_2 = 0,83O_n + 51$	2,20	5,74
Ширина по внутрішньому пучку	$Ш_1 = 0,29O_n + 24$	3,90	3,87
Ширина по п'ятці	$Ш_3 = 0,21O_n + 19,6$	5,00	3,66

Тому третю і четверту закономірності можна об'єднати і сформулювати так: середні значення довжинних і поперечних розмірів стоп пов'язані з їх загальною довжиною і обхватом лінійною залежністю виду $y = R_{y,x}x + a$.

5.2.3 Проектування внутрішньої форми взуття

Технологія виготовлення взуття передбачає розроблення науково-обґрунтованого методу проектування складного тривимірного об'єкту – колодки, що враховує антропометричні, біомеханічні параметри стопи людини, властивості матеріалів взуття та його призначення. Для проектуванні колодки в САПР здійснено розробку спеціального програмного забезпечення [432-438].

Вихідними даними при проектуванні колодок різних моделей взуття був поздовжньо-осьовий перетин, дев'ять поперечно-вертикальних перетинів і зображення верхньої площадки колодки, що відповідає побудові креслення за ГОСТ 3927–88 «Колодки обувные. Общие технические указания». При цьому використовується інформація ескізного проекту про просторові лінії габариту колодки і просторову лінію сліду колодки (рис. 5.7). На рисунку наведено один із варіантів алгоритму проектування перерізів колодки.

Адекватність геометричних параметрів стопи і колодки наведена в табл. 5.4, де показано зв'язок основних конструктивних ліній поверхні колодки і середньотипової стопи. В зв'язку з цим при розробці колодки необхідно визначати антропологічні параметри стоп у трьох площинах і встановлювати їх взаємозалежність.

Вибір точок і параметрів обміру стопи визначається способом побудови колодки. Всі виміри виконували в системі прямокутних координат. При цьому довжинні розміри визначали щодо базової осі, широтні – щодо лінії, паралельній базовій осі, а висотні – по вертикалі до базової осі. Слід забезпечити відповідність базових осей і площин параметрів колодки антропометричним даним стопи.

На першому етапі на основі контуру поздовжньо-осьового перерізу стопи розраховано та спроектовано контури п'яtkового закруглення і поздовжньо-осьового перерізу колодки. Контури поздовжнього перерізу сліду спроектовано з урахуванням мінімального припуску P_1 по довжині й висоти підйому носкової частини B_n для різної висоти каблука. На основі цих контурів проектували базову вісь колодки $A'B'$ (рис. 5.8),

положення якої не залежить від розміру декоративного припуску до довжини. При проектуванні п'яtkової частини контуру за орієнтири обрано найбільш випуклу точку п'ятки, величину зсуву устілки в п'ятці S , а також точки висоти задника B_3 і висоти берець B_6 . Отримані контури є основою розташування поздовжньо-осьового перерізу, а відтак інших контурів поверхні відносно базової осі колодки. Точки A , Π і B утворюють нейтральний базис стопи.

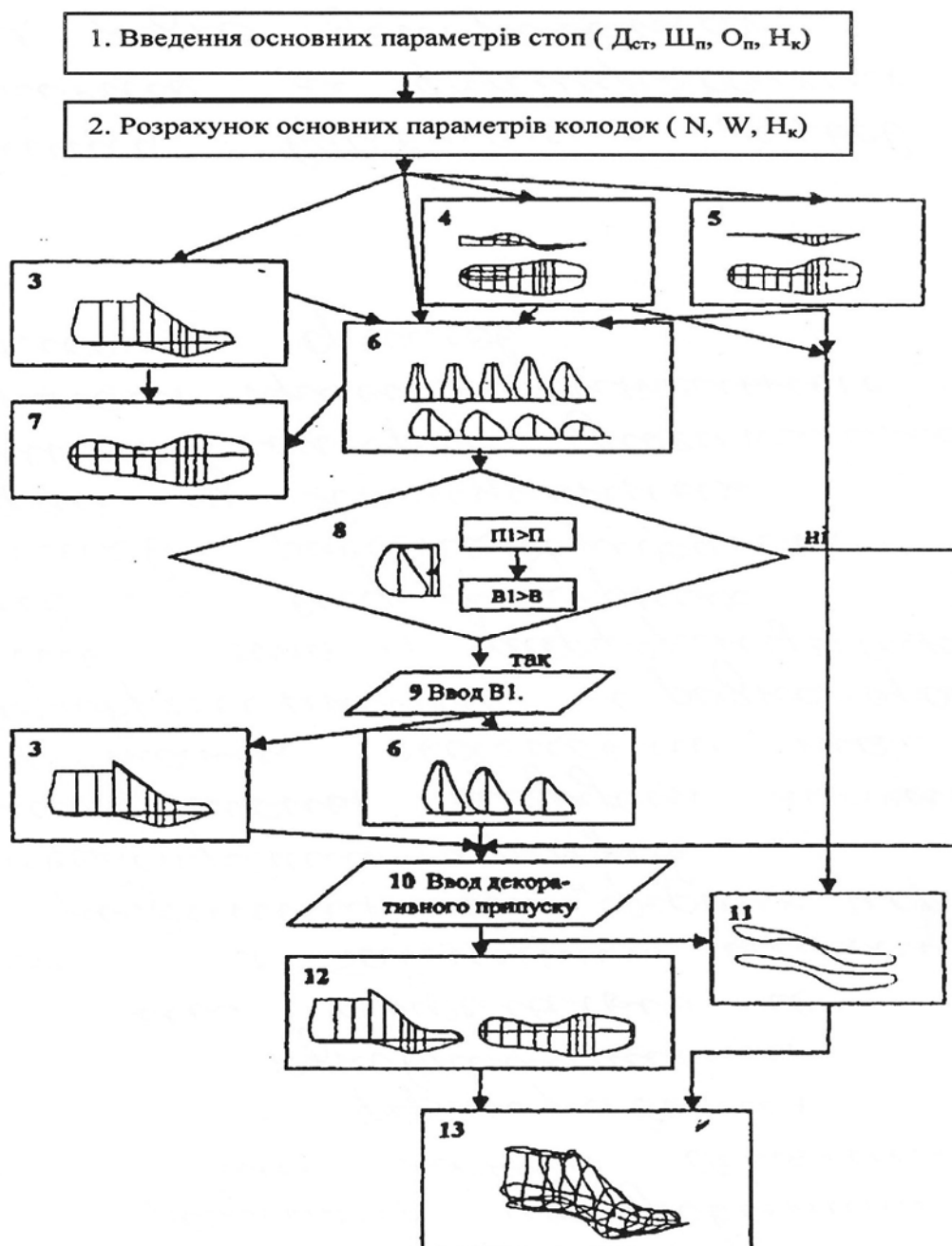
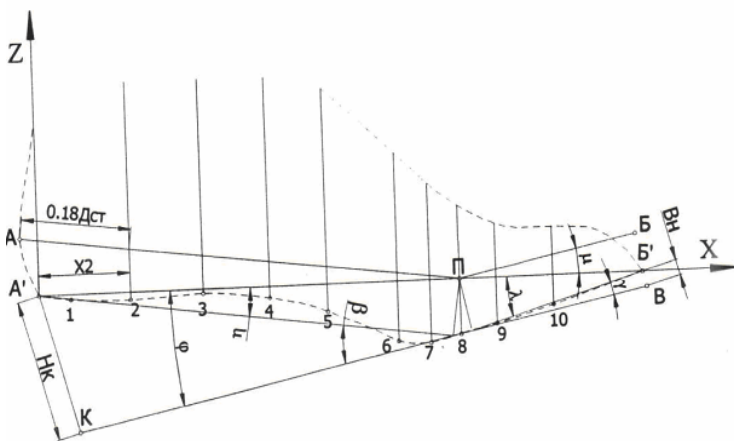


Рисунок 5.7 – Схема отримання каркасу перерізів колодки:
 $H_к$ – висота каблука, W – повнота, N – номер взуття

Таблиця 5.3 – Основні конструктивні лінії стопи і дискретного каркаса колодки

Етап	Контур колодки	Вихідні дані (стопа)
		Аналогові перерізи й лінії умовної середньотипової стопи
1	Поздовжньо-осьовий переріз	Лінії поздовжньо-осьового перерізу стопи
2	Умовна розгортка сліду	Контурні лінії плантограмми стопи (обрис і відбиток)
3	Поперечні перерізи, розташовані на відстані X від найбільш опуклої точки п'ятки	Поперечні перерізи стопи на осі X паралельно вертикальній лінії, а також фронтальна й горизонтальна проекції лінії габариту і сліду стопи, лінія поздовжньо-осьового перерізу стопи



Переріз $0,18 D_c$

Переріз $0,5 D_c$

Переріз $0,68 D_c$

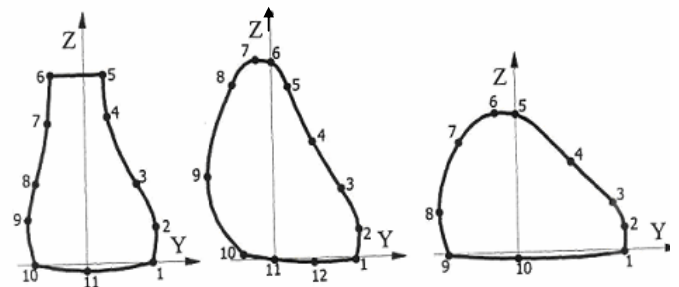


Рисунок 5.8 – Побудова довжинних параметрів вузлових точок контурів колодки
Рисунок 5.9 – Проектування основних контурів колодки

Основні контури колодки (рис. 5.9) і контур розгортки її сліду (рис. 5.10) будували на основі плантограми стопи [439, 440] з урахуванням біомеханічних і фізіологічних вимог за стандартною методикою. Довжина розгортки сліду повинна точно відповідати довжині криволінійного контуру поздовжньо-осьового перерізу сліду колодки $A'B'$ [401].

Поперечно-вертикальні перерізи стопи й колодки (рис. 5.11) розміщуються вздовж нейтрального базису стопи перпендикулярно базовій осі колодки. При їх проектуванні брали до уваги, що периметр перерізу $0,68 D_c$ розраховується за формулою обхвату колодки по середині пучків залежно від обхвату стопи в плюсно-фаланговому склепінні [441-449].

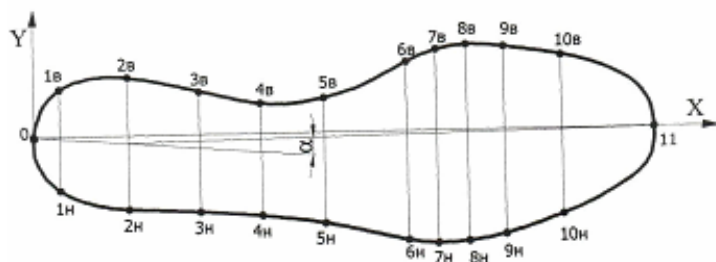


Рисунок 5.10 – Контур розгортки сліду колодки

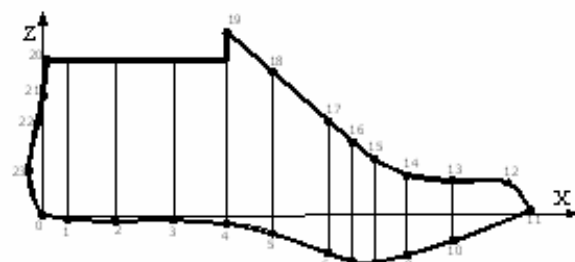


Рисунок 5.11 – Розташування вузлових точок поздовжньо-осьового контуру

Поперечний переріз у центрі п'ятки розраховували на основі відповідного контуру ненавантаженої стопи.

На підставі побудованих поперечно-вертикальних перерізів обчислюється і проектується верхня (гребенева) частина поздовжньо-вертикального перерізу колодки.

Стандартне креслення колодки складається з описаних контурів – поздовжньо-осьового перерізу, розгортки сліду й дев'яти поперечно-вертикальних перерізів. Для побудови просторового зображення поверхні цих креслень необхідно розрахувати й побудувати проекції контуру сліду колодки та лінії габариту.

Розрахунки розмірів і проектування всіх зазначених контурів поверхні колодки тісно взаємопов'язане з висотою кожного поперечного перерізу, залежного від контуру поздовжньо-осьового перерізу сліду й ширини нижньої частини поперечно-вертикальних перерізів, що відповідає сліду колодки у відповідному перерізі (рис. 5.8).

Оскільки, як показали результати досліджень, при збільшенні висоти підйому п'яtkової частини всі параметри стопи, а відтак і колодки, змінюються, то залежність ширини відбитку стопи на ділянці плюсно-фалангового відділу від висоти підйому п'яtkової частини (висоти каблука) описується лінійним рівнянням виду:

$$Ш_n = 83,65 - 0,02h_k, \quad (5.16)$$

де h_k – висота підйому п'яtkової частини.

З підвищенням висоти каблука ширина сліду колодки на всіх ділянках лінійно зменшується, а найбільше – на ділянці перейми. Зменшується також обхват стопи в плюсно-фаланговому склепінні та периметр перерізу колодки по середині пучків (рис. 5.12).

Отже, детальні дослідження антропометричних розмірів стоп і плантограм стоп лягли в основу обчислення розмірів вузлових точок для побудови перерізів і контурів колодок. Встановлено залежність

параметрів стопи від підйому її п'яткової частини, отримано рівняння регресії і екстрапольовано на основні перерізи й контури колодок.

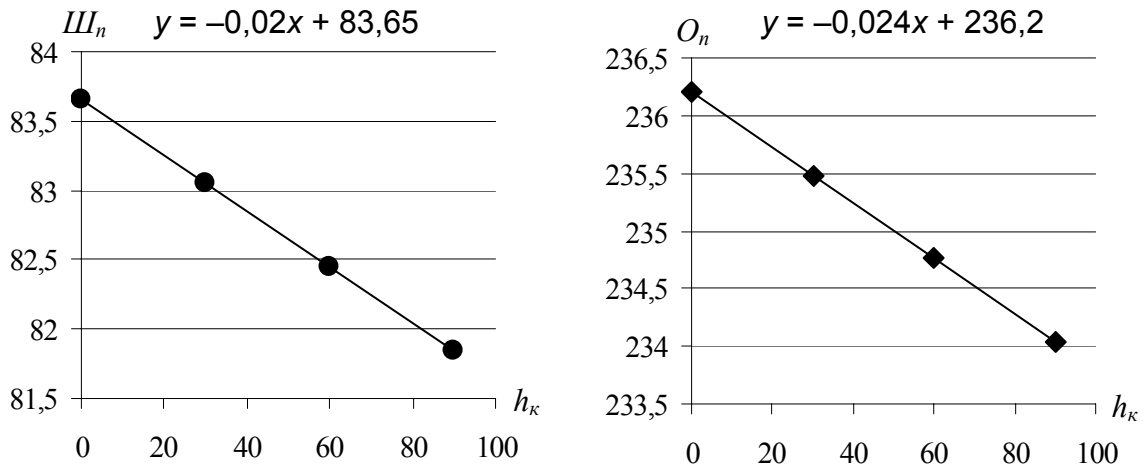


Рисунок 5.12 – Залежність ширини стопи в пучках $Ш_n$ та її обхвату $О_n$ від висоти підйому п'яткової частини h_k

Проведено графічно-аналітичні і математичні дослідження контурів і перерізів стопи, що стали основою розробки комп'ютерних програм для автоматизованого розрахунку параметрів і проектування контурів поверхні колодки з різною висотою каблука.

5.2.4 Формування розмірно-повнотного асортименту взуття

Основною умовою ефективної роботи взуттєвих підприємств є випуск виробів необхідного розмірно-повнотного асортименту (РПА) для максимального задоволення попиту споживачів. При розрахунку РПА взуття враховувались статеві-вікові відмінності стоп, різні біомеханічні особливості, деформаційні властивості матеріалів, споживчі переваги залежно від виду взуття тощо.

На основі встановлених законів розподілу частот розмірних ознак стоп населення (5.2.2) удосконалено способи обчислення РПА взуття [450, 451]. Формування РПА взуття базується на принципово нових засадах, що передбачає три способи обчислення:

- одностадійний розрахунок частот поєднання $Д_c$ і $О_n$ відповідно до закону нормального двовимірного розподілу – у разі не суттєвої симетрії розподілу (група однорідна);
- двохстадійний за законом логнормального розподілу, коли на першій стадії визначається розмірний асортимент, а на другій – повнотний;
- комбінований спосіб, що включає перші два.

Схему розрахунку обирають після встановлення однорідності стоп за віковим і антропологічним типом, після оцінювання ймовірності того, що розподіл розмірів D_c та O_n відповідає закону нормального двовимірного розподілу, а також після визначення величини A і критерію χ^2 (табл. 5.1). Якщо ймовірність відхилення від двовимірного нормального розподілу $A < 0,2$, розрахунок проводиться за першою схемою, якщо $A > 0,2$ – за другою.

Слід зазначити, що в обох випадках враховували нові чинники. Це, по-перше, відмінність коефіцієнтів співвідношення розмірів стопи по D_c і O_n і внутрішньої форми взуття D_k та O_k у різних вікових і статевих групах. По-друге, коефіцієнти співвідношення розмірів стопи і колодки для різних видів взуття. По-третє, попит на взуття в різних групах населення. Нижче наведено комбінований спосіб обчислення розмірно-повнотного асортименту.

При розрахунку розмірного асортименту спочатку аналізують розміри стоп по довжині та виокремлюють однорідні за розмірами групи згідно із залежностями табл. 5.1. Згодом формують банк даних щодо кожної групи, в якому наводяться середньоарифметичні значення довжини $M_{D1}, M_{D2}, \dots, M_{Dn}$, а також коефіцієнти переходу по довжині – $K_{D1}, K_{D2}, \dots, K_{Dn}$.

Обчислення довжини колодки наведено в [401]. Середні квадратичні відхилення σ_D коригували з урахуванням фактора попиту

$$\sigma'_{Di} = \sigma_{Di} \cdot K_{\sigma_{Di}} \quad (5.17)$$

де $K_{\sigma_{Di}}$ – коефіцієнт корекції σ_{Di} з урахуванням попиту (залежить від ціни, висоти каблука, статево-вікових груп, сезону).

Також брали до уваги нормований інтервал між розмірами:

$$\Delta D' = K_{Di} \times K_{\rho}, \quad (5.18)$$

де $\Delta D'$ – інтервал між номерами $\Delta D' = \frac{\Delta D}{\sigma_D}$ взуття по довжин, K_{ρ} – коефіцієнт корекції для врахування структури попиту споживачів..

Здійснювали розрахунок скоригованих середніх арифметичних значень довжини сліду колодок $M'_{Di} = M_{Di} \cdot K_{Di}$.

При обчисленні відносної частоти даного розміру запропоновано використовувати формули щільності нормального розподілу частот в інтегральній формі:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-M_x)^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (5.19)$$

За нормованого інтервалу довжини стопи $\Delta D' = \frac{\Delta D}{\sigma_D}$ по кожній віковій групі формула частот довжини сліду P_{DK} має вигляд:

$$P_{DK} = \frac{N_K \cdot 1}{N_0 \cdot \sigma_D \sqrt{2\pi}} \times l^{-\frac{(D_i - M_{DK})^2}{2\sigma_{DK}'^2}} \cdot \Delta D', \quad (5.20)$$

де N_K – об'єм генеральної сукупності k групи; N_0 – загальний обсяг генеральної сукупності всіх вікових груп; $\Delta D'$ – нормоване значення цього інтервалу, тобто $\Delta D'_i = \frac{\Delta D}{\sigma_{D_i}}$.

Ймовірність частоти розміру взуття з довжиною колодки $D_{вк}$ в одній групі людей K з урахуванням інших груп, які входять в обчислення, здійснюється підсумовуванням частот усіх груп даного асортименту за формулою:

$$P_{Di} = \sum_{K=1}^m \frac{N_K}{N_0 \cdot \sigma_{DK}' \sqrt{2\pi}} \times l^{-\frac{(D'_{CK} - M_{DK})^2}{2\sigma_{DK}'^2}} \cdot \Delta D', \quad (5.21)$$

де P_{Di} – відносна частота даного розміру взуття з довжиною сліду колодки D_{CK} у групі; m – кількість вікових груп, які беруть участь у розрахунку; σ_{DK}' – скориговане значення середнього квадратичного відхилення від довжини сліду з урахуванням факторів попиту; M_{DK} – середнє арифметичне значення довжини сліду колодки; D_i – значення середини інтервалу довжини стопи для даного розміру взуття; D'_i – скориговане значення D_i з урахуванням співвідношення розмірів стопи і внутрішньої форми взуття; ΔD – інтервал між суміжними розмірами взуття по довжині стопи (5 чи 7,5 мм).

Співвідношення N_K/N_0 характеризує питому вагу даної групи в загальному об'ємі генеральної сукупності. Значення $\Delta D' \cdot \frac{N_K}{N_0 \cdot \sigma_{DK}' \cdot \sqrt{2\pi}}$ є константою для всіх розмірів певної вікової групи. Воно змінюється тільки при переході до розрахунку іншого вікового розподілу. Складова

$\frac{(D_{CK}-M_{DK})^2}{2\sigma'_{DK}}$ змінюється для кожного розміру взуття, тобто вона визначає частоту P_{Ni} у загальносумарній сукупності.

Далі розраховується сума $\sum P_{Di}$ за коефіцієнтом приведення $M = \sum P_{Di}$ і формують таблиці співвідношення розмірів, рекомендовані для промисловості. На першій стадії повнотний асортимент обчислюють за закономірностями логарифмічного нормального закону.

У запропонованому новому методі беруть до уваги фактори, які позитивно впливають на зручність взуття: враховують суттєву позитивну асиметрію розподілу обхватів стопи в деяких територіальних і вікових групах; аналізують залежність рядових розподілів обхватів стопи від довжини а також враховують властивості кореляційного еліпсу розсіювання.

При визначенні повнотного асортименту в банк даних вводили величину відхилення від обхвату в пучках за формулою:

$$\sum_0 = \sigma \sqrt{1 - r_{o,d}^2} \quad (5.22)$$

Формула співвідношення обхвату і внутрішньої форми взуття (колодки) має вигляд:

$$M_{ок} = K_o \times K_q, \quad (5.23)$$

де k_q – сума коефіцієнтів, що враховують анатомо-фізіологічні і біомеханічні особливості стопи, матеріал взуття і вимоги споживачів.

Нормований інтервал обчислюють з урахуванням повноти за формулою:

$$\Delta O' = \frac{\Delta O_k}{\Sigma_0}, \quad (5.24)$$

де ΔO_k – інтервал між повнотами.

Розрахунок частот повноти для всіх розмірів асортименту проводять за формулою щільності логнормального розподілу в загальному виді:

$$f(x) = - \frac{1}{x \sqrt{2\pi \lg \left\{ \frac{\sigma_x^2}{M_x^2} + 1 \right\}}} l^{\frac{\ln x - \ln M_x + \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\sigma_x^2}{M_x^2} + 1 \right\}}{2 \ln \left\{ \frac{\sigma_x^2}{M_x^2} + 1 \right\}}}, \quad (5.25)$$

де $f(x)$ – щільність або частота даного значення x у загальній сукупності розподілу; $M_{(x)}$ і σ_x – відомі статистичні характеристики розподілу.

Для порядкового розподілу обхватів стопи O_c і відповідного розподілу обхватів колодки O_k наведена формула буде мати вигляд:

$$P_{O_k} = \frac{1}{O_{\Pi_k} \sqrt{2\pi \ln \left\{ \frac{\sum O^2}{M_{O_k}^2} + 1 \right\}}} \cdot \ell^{-\frac{\ln O_{\Pi_k} - \ln M_O + \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\sum O^2}{M_{O_k}^2} - \Delta_k \right\}}{2 \ln \left\{ \frac{\sum O^2}{M_{O_k}^2} + 1 \right\}}}, \quad (5.26)$$

де P_{O_k} – відносна частота взуття даної повноти з обхватом у пучках $O_{\Pi_{\text{кол}}}$ у нормованому інтервалі; O_{Π_k} – значення середини інтервалу обхвату колодки в пучках для даної повноти.

Для обчислень розроблено спеціальну підструктуру алгоритму. Після встановлення складових рівняння (5.16) обчислюють значення даної повноти у відсотках:

$$P_{O_{nk}} = \frac{1}{O_{nk} d} \ell^{\frac{b}{2 \ln C}} \cdot \Delta O'_k \cdot 100. \quad (5.27)$$

Розрахунок за наведеними способами визначення РПА дає змогу оперативніше вирішувати завдання підвищити попит населення на взуття.

Отже, результати антропометричних дослідження стоп людей обох статевих груп від дитячого до літнього віку, а також різних професій і регіонів проживання дозволили встановити залежності розмірних параметрів при проектуванні внутрішньої форми взуття і розрахунку асортименту взуття.

5.3 Вибір методу технологічних операцій у виробництві взуття

Найбільш ресурсоемними і техногенними є технологічні процеси формоутворення, прикріплення низу та опорядження взуття. Енергоємність перших двох груп технологічних операцій та рівень шкідливих викидів при виготовленні взуття хімічними, строчково-хімічними, нитково-хімічними методами кріплення та під час виконання переважної більшості опоряджувальних операцій визначають актуаль-

ність вибору технологічних процесів складання взуття на основі консументних економіко-екологічних атрибутів виробів зі шкіри.

Вибір критеріїв для оцінювання конкурентоспроможності взуття різних методів кріплення залежить від споживчих переваг для певних сегментів населення. За критерії оцінювання конкурентоспроможності взуття можуть бути обрані формостійкість, гнучкість, надійність, технологічність, екологічність, ремонтпридатність взуття тощо [452, 453].

Для вдосконалення існуючої класифікації взуття [454, 455] авторами враховані такі технологічні ознаки: спосіб формування, ступінь свободи затягувальної кромки, наявність деталей, що впливають на гнучкість – основна устілка, півустілка, підложка, платформа, вшивна устілка. Семантичний диференціал оцінювання гнучкості взуття за конструкторсько-технологічними характеристиками озоблено з урахуванням критеріїв, наведених на рис. 5.2.

Оцінювання різних методів кріплення здійснено на основі показника рейтингу товару P_{MK_j} , розрахованого на основі одиничних параметричних індексів:

$$P_{MK_j} = \prod_{i=1}^n q_i, \quad (5.28)$$

де q_i – одиничний параметричний індекс за i технічним параметром; n – кількість показників, за якими проводиться оцінювання, залежних від методу кріплення взуття.

Відносні показники конкурентоспроможності наведено в табл. 5.1.

Як видно з рис. 5.3, інтегральну оцінку, вдвічі нижчу за базовий показник, має взуття методів кріплення: пресової вулканізації, рантово-клейового і строчково-пресової вулканізації (відповідно 3, 6, 8). Найближчими до базового показника за інтегральною оцінкою є взуття методів кріплення: литтєвого, допельного, допельно-клейового і строчково-клейового (відповідно 2, 4, 5 і 7). Найвищий інтегральний показник має взуття клейового методу кріплення з підошвою із пористої гуми завтовшки менше 1,2 мм.

Використання запропонованого методу вибору технологій передбачає можливість збільшення кількості показників, за якими здійснюється оцінка методів відповідно до обраних консументних властивостей товарів або технічних характеристик технологічного процесу.

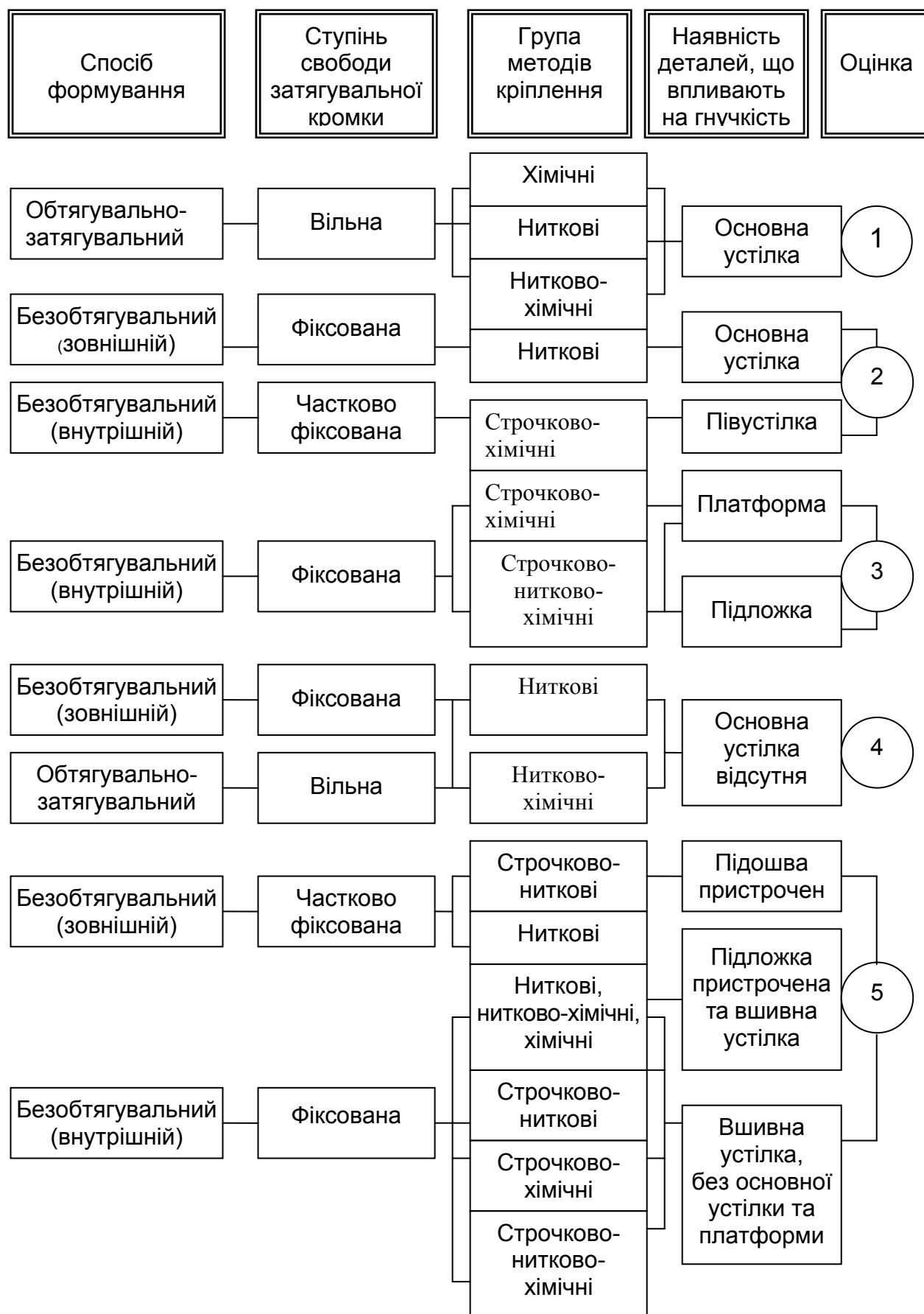


Рисунок 5.2 – Критерії оцінювання гнучкості взуття різних методів кріплення за конструкторсько-технологічними характеристиками

Таблиця 5.1 – Порівняльні споживчі характеристики літнього та весняно-осіннього жіночого взуття різних методів кріплення

№	Метод кріплення	Матеріал підошви	Одиничні параметричні індекси			
			Міцність кріплення	Маса	Гнучкість	Ремонтпридатність
1	Клейовий	Шкіра	1,00	1,00	1,00	1,00
		Гума пориста (товщина 1,3 мм)	1,33	0,93	0,85	1,00
		Гума пориста (товщина 1,2 мм)	1,33	0,93	1,57	1,00
2	Литтєвий	ПВХ пластикат (товщина 16 мм)	1,16	1,19	2,0	0,33
3	Пресової вулканізації	Гума пориста (кольорова)	1,33	0,83	1,37	0,33
4	Допельний	Шкіра	1,00	0,81	1,37	1,00
5	Допельно-клейовий	Гума пориста (кольорова)	1,33	0,73	1,00	1,00
6	Рантово-клейовий	Гума пориста (кольорова)	1,33	0,73	0,55	1,00
7	Строчково-клейовий	Шкіра	1,00	1,00	1,37	0,66
8	Строчково-пресової вулканізації	Гума пориста (кольорова)	1,33	0,93	1,22	0,33

Узагальнені результати обчислення рейтингу методів кріплення жіночого взуття наведено на рис. 5.3.

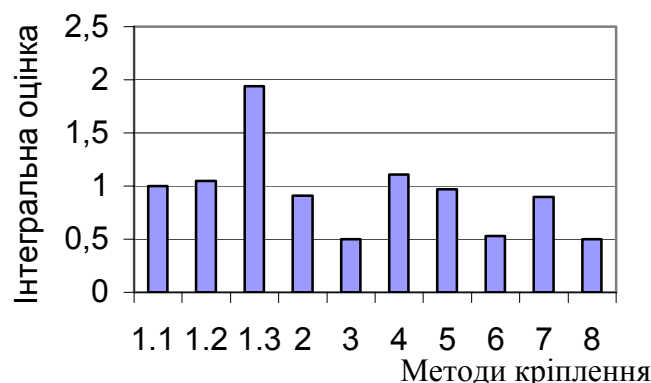


Рисунок 5.3 – Оцінка споживчих характеристик повсякденного жіночого взуття весняно-осіннього та літнього асортименту різних методів кріплення за показниками P_{MK_j} :

клейовий метод кріплення (1.1, 1.2, 1.3), матеріал підошви – шкіра (1.1);
 гума пориста (1.2, 1.3) товщиною понад 1,2 мм (1.2) і до 1,2 мм (1.3)

На наступному етапі досліджено конкурентоспроможність взуття всіх методів кріплення, що ввійшли у вдосконалену класифікацію за наведеними вище критеріями формостійкості, гнучкості, ремонтпридатності, міцності кріплення підошов та екологічності [393, 453-457]. Отримані результати проведених досліджень використано для виготовлення повсякденного, модельного та спеціального взуття.

Результати впливу методів кріплення на гнучкість і міцність кріплення підошви до верху взуття [383] наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Гнучкість і міцність кріплення підошви

Метод кріплення	Гнучкість, Н/см	Міцність кріплення підошов, Н
Борто-клеювий	4,1	140,7
Прошивно-клеювий	13,8	140,4
Рантово-прошивно-клеювий	13,8	140,0
Вшивно-клеювий	4,4	140,3
Строчковий «Парко»	4,1	109,7
Строчково-рантово-клеювий	4,2	140,5
Строчково-допельно-клеювий	3,9	145,7

Отримані дані використано для об'єднання методів кріплення в групи з близькими споживчими характеристиками – кластери. Групування методів кріплення здійснювалося на основі кластерного аналізу – багатовимірної статистичної процедури, яка передбачає впорядкування об'єктів у порівняно однорідні групи.

Зазначений процес містить такі основні стадії: укладання вибірки для кластерного аналізу; визначення множини ознак, за якими проводиться кластеризація; встановлення відстані й міри подібності між об'єктами; використання ієрархічної кластер-процедури для створення груп подібних об'єктів; перевірку достовірності результатів кластерного аналізу.

В даному дослідженні числові значення представлено двома типами змінних – якісних та кількісних. Якісні змінні – формостійкість, ремонтпридатність – оцінювали за п'ятибальною шкалою, а показник «екологічність» – за трибальною шкалою, за якою максимальну оцінку отримали ниткові методи кріплення; середній рівень екологічності характеризує нитково-хімічні методи, а найнижчий – хімічні методи кріплення.

Вхідними даними для об'єднання взуття різних методів кріплення за кількісними показниками – міцність кріплення підошов та гнучкість

стали результати експериментальних досліджень, проведених з урахуванням невизначеності у вимірюваннях. Оскільки ці показники мають різні одиниці вимірювання, здійснено їх нормування. Елементи нормованої матриці X_n визначено за формулою:

$$x_{ij}^H = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_{il}}, \quad (5.29)$$

де x_{il} – значення l ознаки i об'єкту; $\bar{x}_j$ – середньоарифметичне значення l ознаки; s_l – середнє квадратичне відхилення.

Для визначення відстані й подібності між об'єктами використано звичайну та Евклідову відстані:

$$\rho_E(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{il} - x_{jl})^2}. \quad (5.30)$$

Процес ієрархічної агломеративної кластерної процедури для послідовного об'єднання об'єктів (методів кріплення) здійснено за принципом «найближчого сусіда», коли послідовно об'єднуються елементи, відстань між якими мінімальна:

$$\rho_{\min}(S_l, S_m) = \min \rho(x_i, x_j), \quad (5.31)$$

де S_l, S_m – кластери; $\rho(S_l, S_m)$ – відстань між кластерами S_l, S_m . $x_i \in S_l, x_j \in S_m$.

Результати нормування даних наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Нормалізовані дані для сегментування методів кріплення за споживчими властивостями

Метод кріплення	Формо стійкість	Гнучкість	Ремонто придатність	Міцність кріплення підшов	Еколо-гічність
1	2	3	4	5	6
M1	0,14727	-0,69050	0,14727	2,131459	-0,51413
M2	-0,07319	-0,40389	-0,07319	1,690528	-0,29366
M3	0,14727	-0,85805	0,14727	1,029132	-0,29366
M4-1	0,51413	-0,86026	-0,29366	1,249597	-0,29366
M4-2	-0,51413	-0,86026	-0,29366	1,249597	-0,29366
M5	-0,73459	-0,79632	-0,73459	2,131459	-0,51413
M6	-0,73459	-0,78971	-0,73459	2,131459	-0,51413
M7	0,14727	-0,62436	-0,73459	2,351924	-0,73459
M8	0,14727	-0,71254	0,14727	1,470063	-0,29366
M9	0,14727	-0,86467	0,14727	2,131459	-0,51413
M10	0,14727	-0,73459	0,14727	2,241691	-0,51413
M11-1	-0,73459	-0,86026	-0,73459	2,351924	-0,73459

Продовження таблиці 5.3

1	2	3	4	5	6
M11-2	-0,73459	-0,77868	-0,73459	2,351924	-0,73459
M12	-0,07319	-0,71254	-0,07319	1,690528	-0,29366
M13	-0,29366	-0,85805	-0,73459	1,690528	-0,29366
M14	-0,73459	-0,86687	-0,73459	1,690528	-0,29366
M15	-0,73459	-0,86026	-0,73459	2,351924	-0,73459
M16	0,14727	-0,69050	-0,73459	2,351924	-0,73459
M17	-0,07319	-0,47003	0,14727	1,470063	-0,29366
M18	0,14727	-0,60231	0,14727	1,470063	-0,29366
M19-1	-0,51413	-0,82278	-0,29366	1,470063	-0,29366
M19-2	-0,51413	-0,75664	-0,29366	1,470063	-0,29366
M20	-0,51413	-0,84482	-0,29366	1,249597	-0,29366
M21	-0,07319	-0,85364	-0,07319	2,131459	-0,51413
M22	-0,07319	-0,64640	-0,07319	2,131459	-0,51413
M23	0,14727	-0,73459	0,14727	2,131459	-0,51413
M24	-0,07319	-0,47003	0,14727	2,131459	-0,51413
M25	0,14727	-0,64640	0,14727	2,131459	-0,51413
M26	0,14727	-0,73459	0,14727	2,241691	-0,51413
M27	-0,73459	-0,85585	-0,51413	2,131459	-0,51413
M28	-0,73459	-0,85805	-0,73459	1,470063	-0,29366
M29	-0,73459	-0,86467	-0,73459	1,249597	-0,29366
M30	-0,73459	-0,86246	-0,73459	1,470063	-0,29366
M31	-0,73459	-0,86467	-0,73459	2,131459	-0,51413
M32	-0,73459	-0,86246	-0,73459	2,131459	-0,51413
M33	-0,73459	-0,86026	-0,73459	2,131459	-0,51413
M34	-0,73459	-0,86687	-0,73459	2,241691	-0,51413

Результати дослідження за умови рівнозначності споживчих властивостей, за якими виокремлено дев'ять кластерів (рис. 5.4).

При виборі технологій мають бути враховані споживчі переваги, що забезпечують консументні властивості на етапі проектування та виготовлення взуття. З цією метою додатково проведено порівняння технологій складання взуття різних методів кріплення з урахуванням «зваженої» Евклідової відстані:

$$\rho_{3E}(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_{i=1}^n W(x_{il} - x_{jl})^2}, \quad (5.32)$$

де W – коефіцієнт вагомості ознаки.

Для різних сегментів споживачів визначено коефіцієнти вагомості $0 < W < 1$ на основі комбінаторного аналізу. Так, вагомість споживчих властивостей для взуття спеціального призначення становить: $W_1 = 0,17$; $W_2 = 0,23$; $W_3 = 0,11$; $W_4 = 0,28$; $W_5 = 0,21$.

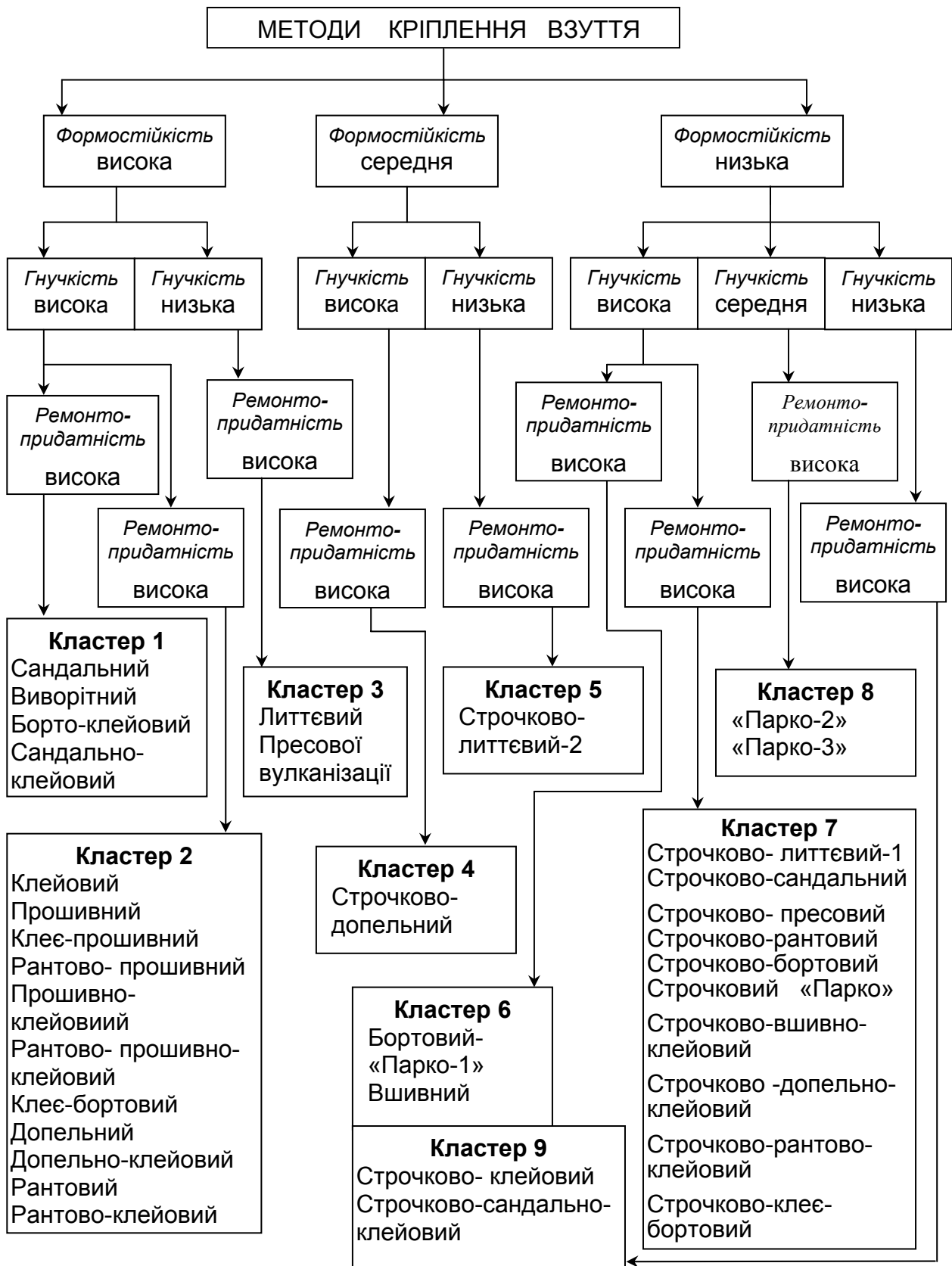


Рисунок 5.4 – Кластеризація взуття різних методів кріплення за споживчими властивостями взуття

Вибір конкурентоспроможних технологій складання взуття зазначених вище методів кріплення базується на модульному принципі; з цією метою розроблено універсальний процес складання взуття [383]. Основою методу є структурна модель технологічного процесу, єдиного для всіх методів кріплення, що налічує 5 основних груп і 22 підгрупи технологічних операцій та забезпечує можливість порівняння технологій за обраними критеріями відповідно до визначених корисностей атрибутів (рис. 5.5).

Дендрограму кластерного аналізу з урахуванням коефіцієнтів вагомості наведено на рис. 5.6.

Проведена кластеризація взуття тридцяти двох методів кріплення за визначеними критеріями, здійснена з використанням зваженої Евклідової відстані, дала змогу визначати доцільність заміни технологій, діючих на підприємстві, альтернативними процесами з огляду на відносну однорідність взуття в межах кожного кластера і з урахуванням чинників екологічності, ресурсозбереження та споживчих переваг.

Оскільки в межах кожного кластера взуття є відносно однорідним, за критерієм корисності можна розглядати згруповані методи як взаємозамінні, що слід враховувати в процесі вибору певного методу кріплення і технологічного процесу складання взуття у конкретній виробничій та ринковій ситуації.

На основі визначених часткових корисностей атрибутів, фізико-механічних характеристик взуття спеціального призначення, їх граничних величин, відповідно до концептуальної моделі вибору технології виготовлення запропоновано інноваційну технологію кріооброблення деталей берців та обґрунтовано, за результатами кластерного аналізу, вибір технології кріплення низу до заготовки [387].

Концептуальну модель вибору технологічного процесу використано в процесі впровадження потоків по виробництву взуття нових моделей та особливо модних шкіргалантерейних виробів, що дає змогу суттєво знизити тривалість технологічної підготовки виробництва [458], а також на етапі розроблення технологій складання взуття циклотермічним способом, вдосконалення технологічних процесів складання взуття, спрямованих на підвищення експлуатаційних, ергономічних, естетичних властивостей виробів зі шкіри [459–463].

Отримані дані проведених досліджень були використані при внесенні змін до ДСТУ 2157-93 «Взуття. Терміни та визначення».

Розроблені технології виробництва взуття впроваджено на взуттєвих підприємствах України.



Рисунок 5.5 – Структурна модель технологічного процесу складання взуття різних методів кріплення за модульним принципом

* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

Rescaled Distance Cluster Combine

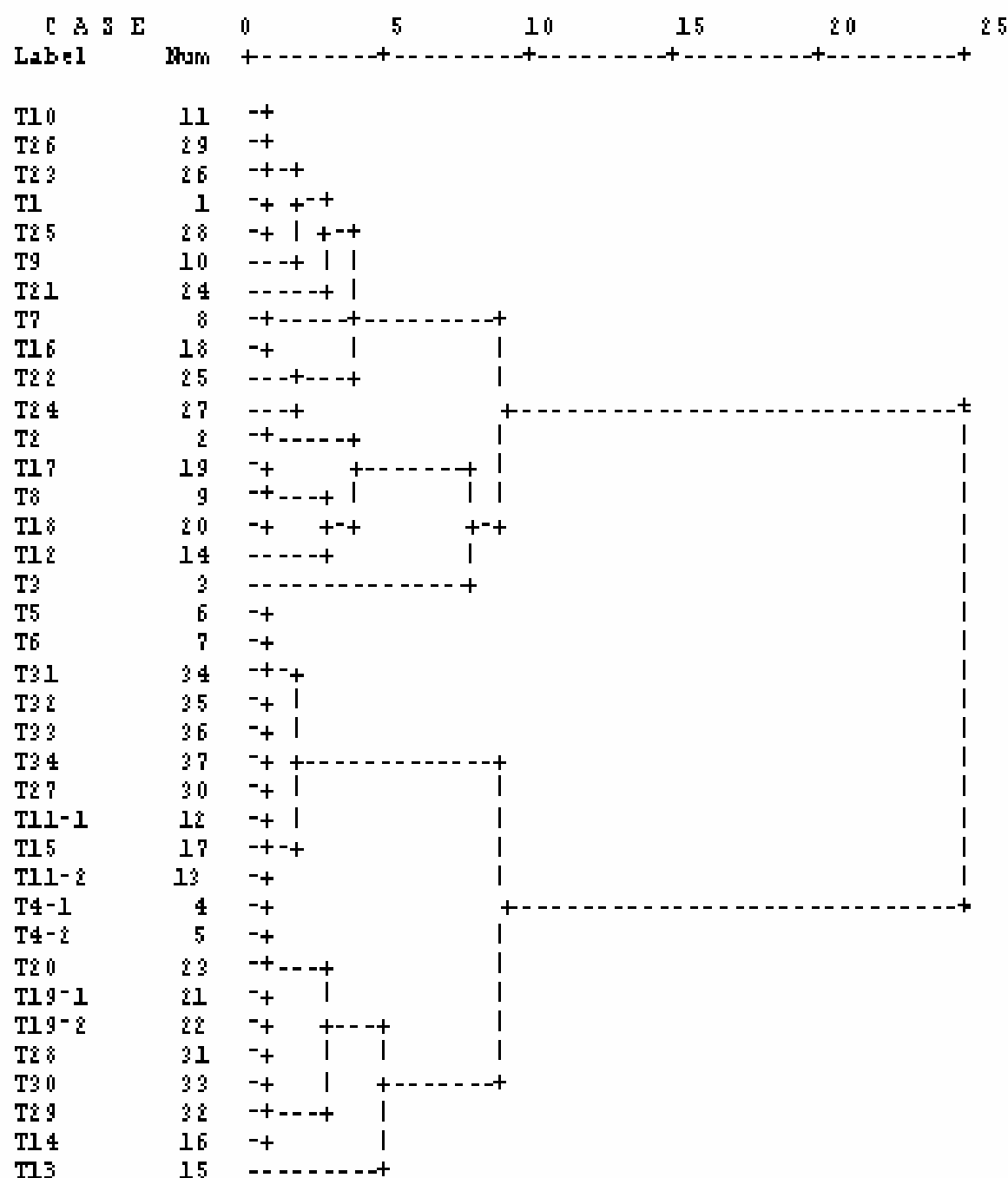


Рисунок 5.6 – Дендрограма методів кріплення взуття

5.4 Енергозбережні технології виробництва взуття

Розроблення ресурсозберігаючих маловідходних технологій виготовлення взуття є актуальним на всіх етапах технологічного процесу. Під час розкроювання матеріалів на деталі верху й низу взуття важливим є ефективне використання матеріалів, перш за все натуральної шкіри [464-467]. Оскільки у собівартості взуття вартість матеріалів становить 80 %, то основною проблемою розвитку взуттєвого виробництва є економія натуральної шкіри.

5.4.1 Фізична та математична моделі процесу попереднього багатоциклічного деформування шкіряного матеріалу

У виробництві взуття основні втрати шкіри відбуваються при розкроюванні шкіряного матеріалу і формування заготовки на колодці при складанні взуття з одночасним забезпеченням такого важливого показника якості взуття, як його формостійкість. При цьому вирішуються два важливих питання: створення якісного формостійкого взуття і розроблення ресурсозбережних технологій його виготовлення.

Аналіз сучасної традиційної технології затягування заготовки на колодці показав, що під час виконання цього процесу в носково-пучковій частині виникають надлишки затяжної кромки, які згодом ідуть у відходи. Оскільки деталі носково-пучкової частини виготовляють із найціннішої чепрачної частини шкіри, тут відбувається невиправдана витрата матеріальних ресурсів і, як наслідок, завищення собівартості взуттєвих виробів. Однією з причин цього є невідповідність деформаційних властивостей натуральної шкіри вимогам технології формування взуттєвої заготовки на колодці. Інші технології не забезпечують необхідну величину залишкової тягучості. Одночасно знижується і формостійкість взуття, що є одним із найважливіших показників якості виробів.

У багатьох існуючих технологіях формування заготовок взуття (плоских і об'ємних) застосовують обтяжно-затяжний метод з обрізкою надлишків затяжної кромки. При цьому у відходи йде 10-15 % площі деталей носочно-пучкової частини заготовки в результаті підвищеної тягучості шкіри. Для мінімізації неефективного використання шкіри при формуванні взуття були розроблені фізична і математична моделі, що враховують всі види деформації при дії напружень на шкіряний матеріал, побудовані на п'яти ієрархічних рівнях.

Головним компонентом цієї моделі є здатність шкіри до пластичної деформації чи тягучість шкіри $T_{ш}$. Для отримання формостійкого взуття

шкіра має мати оптимальне значення залишкової деформації $\Delta\ell$ при формуванні різних видів заготовок. При цьому необхідно визначати співвідношення між $\Delta\ell'_{зал}$ і $\Delta\ell''_{зал}$, яке забезпечить формостійкість взуття і приформування до стопи:

$$\Delta\ell_{зал} = \Delta\ell'_{зал} + \Delta\ell''_{зал} \quad (5.33)$$

де $\Delta\ell'_{зал}$ – частка залишкової деформації, спрямована на формоутворення взуття; $\Delta\ell''_{зал}$ – частка залишкової деформації, спрямована на приформування взуття до стопи.

Для зменшення залишкової деформації шкіри і визначення співвідношення $\Delta\ell'_{зал}/\Delta\ell''_{зал}$ розроблений спосіб, що враховує неоднорідність тягучості по виду і топографії шкіри.

З цією метою розроблено методику регулювання тягучості шкіри та спосіб багаторазового попереднього її розтягнення з фіксацією деформації після кожного циклу. Цикл складається з чотирьох тактів: такт 1 – зволоження шкіри для підвищення T_{ui} ; такт 2 – розтягнення у зволоженому стані; такт 3 – виведення вологи зі шкіри в деформованому стані; такт 4 – розвантаження після виведення вологи.

У першому циклі після розтягнення шкіри (рис. 5.7) до певного значення деформації $\Delta\ell$, фіксації розтягнення і зняття навантаження зберігається залишкова деформація $\Delta\ell_{зал1}$. У другому циклі у шкірі залишається додаткова залишкова деформація $\Delta\ell_{зал2}$. Відбувається накопичення залишкової деформації аж до i циклу, після закінчення якого наращується сума залишкових деформацій $\sum\Delta\ell_{зал}$.

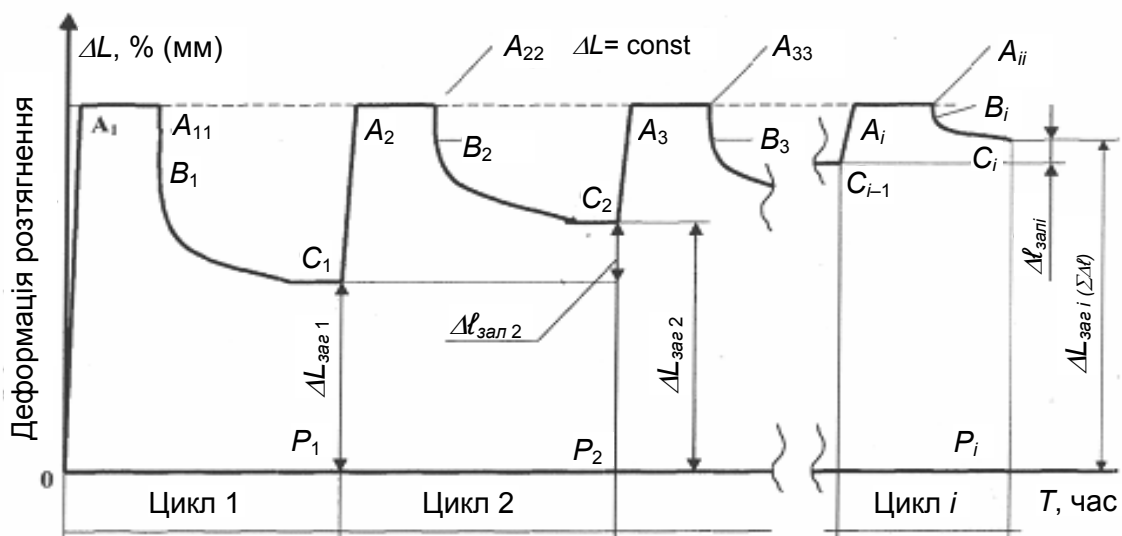


Рисунок 5.7. – Фізична модель багатocyклічного розтягнення шкіри:

ОА₁ – повна деформація розтягнення, А₁А₁₁ – фіксація заданої величини деформації розтягнення, А₁₁В₁ – миттєва деформація при знятті навантаження, В₁С₁ – високоеластична деформація, С₁Р₁ – залишкова деформація у першому циклі ($\Delta\ell_{зал1}$)

Встановлено, що сумарне розтягнення при розриві шкіри удвічі більше за розтягнення, яке виникає під час приформовування взуття. Це стосується також навантажень, яких зазнає шкіра при формуванні заготовки й експлуатації взуття, порівняно з розривним навантаженням при розтягненні.

Одним із найбільш надійних та ефективних методів фіксації $\Delta\ell$ є термодинамічний з використанням знакозмінних температурних режимів, розроблений кафедрою конструювання та технології виробів зі шкіри КНУТД, для зменшення тривалості сушіння і релаксації напруг [465, 468-480].

Як відомо, на залишкове видовження шкіри $\Delta\ell_{зал}$ після зняття розтягувального зусилля впливають фактори, що відносяться як до властивостей шкіри, так і до технологічних режимів процесу розтягнення. Це тягучість шкіри, виражена коефіцієнтом тягучості K_m , величина розтягнення $\Delta\ell$, відносна вологість шкіри $\Delta W_{від}$, кількість циклів розтягнення i .

На основі фізичної моделі (рис. 5.7) розроблено математичну модель, яка встановлює залежність між загальною деформацією розтягнення, що є попередньо заданою і сталою величиною, миттєвою деформацією при знятті навантаження $\ell_{мит}$, високоеластичною деформацією після зняття навантаження $\ell_{вел}$ та пластично-залишковою деформацією $\Delta\ell_{пласт}$.

Після завершення циклу, який є самостійною технологічною операцією, при розтягненні зразка довжиною ℓ на величину $\Delta\ell$ ($\ell + \Delta\ell$) утворюється залишкова деформація $\Delta\ell_{зал}$ ($\Delta\ell_{зал} = \Delta\ell_{зал.1} + \Delta\ell_{зал.2}$). Відбувається накопичення залишкової деформації аж до i циклу, після закінчення якого наращується сума залишкових деформацій $\sum \Delta\ell_{зал}$.

Деформація $\Delta\ell$, яка при одновісному розтягненні є видовженням шкіри, складається з трьох деформацій: миттєвої $\Delta\ell_{мит}$, залишкової $\Delta\ell_{зал}$ і високоеластичної $\Delta\ell_{вел}$. При використанні багатоциклічного послідовного одновісного розтягнення в перпендикулярних напрямках (уздовж та впоперек лінії хребта) залишкова деформація виражається збільшенням площі $\Delta S_{зал}$. Отже, завдання цього дослідження полягає у визначенні залишкового видовження при кожному циклі $\Delta\ell_{зал}$ і сумарного залишкового видовження $\sum \Delta\ell_{зал}$.

Наведені вище змінні величини і фізична модель є вихідними даними для побудови математичної моделі. При розробці математичної моделі граничною умовою процесу є величина розтягнення зразків у кожному циклі, яка не повинна перевищувати значення $(\ell + \Delta\ell)$. При

цьому $\Delta\ell$ у кожному наступному циклі зменшується на $\Delta\ell_{3m}$ попередніх циклів, тобто

$$\begin{aligned} &\text{в першому циклі становить } \Delta\ell, \\ &\text{в другому циклі становить } \Delta\ell - \Delta\ell_{3ал1}, \\ &\text{в третьому циклі становить } \Delta\ell - (\Delta\ell_{3ал1} + \Delta\ell_{3ал2}), \\ &\dots\dots\dots \\ &\text{в } i \text{ циклі становить } \Delta\ell - \Sigma\Delta\ell_{3ал}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Знижується також здатність шкіри до розтягнення, тобто зменшується коефіцієнт тягучості K_m .

Сталою умовою розробленого способу оброблення шкіри перед її формуванням є оптимальне значення відносної вологості $\Delta W_{від}$. У математичній моделі слід також враховувати напрямок деформації: при одновісному розтягненні шуканою величиною є лінійне видовження $\Delta\ell_{3ал}$, натомість при послідовному одновісному розтягненні у перпендикулярних напрямках відбувається збільшення площі $\Delta S_{3ал}$. Математичну модель деформування шкіри у загальному вигляді можна описати системою рівнянь.

При одновісному розтягненні математична модель має вид:

$$\begin{aligned} \Delta\ell_{3ал1} &= f_1(\Delta\ell, \Delta W_{від}); \\ \Delta\ell_{3ал2} &= f_2((\Delta\ell - \Delta\ell_{3ал1}), \Delta W_{від}); \\ \Delta\ell_{3ал3} &= f_3((\Delta\ell - \Delta\ell_{3ал1} - \Delta\ell_{3ал2}), \Delta W_{від}); \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta\ell_{3ал i} &= f_i(\Delta\ell - \Sigma\Delta\ell_{3ал}, \Delta W_{від}); \\ \Sigma\Delta\ell_{3ал} &= \Delta\ell_{3ал1} + \Delta\ell_{3ал2} + \dots\dots + \Delta\ell_{3ал i} \end{aligned} \quad (5.35)$$

При послідовному одновісному розтягненні у перпендикулярних напрямках математична модель має вид:

$$\begin{aligned} \Delta S_{3ал1} &= f_1(\Delta S, \Delta W_{від}); \\ \Delta S_{3ал2} &= f_2((\Delta S - \Delta S_{3ал1}), \Delta W_{від}); \\ \Delta S_{3ал3} &= f_3((\Delta S - \Delta S_{3ал1} - \Delta S_{3ал2}), \Delta W_{від}); \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta S_{3ал i} &= f_i^1(\Delta S - \Sigma\Delta S_{3ал}, \Delta W_{від}); \\ \Sigma\Delta S_{3ал} &= \Delta S_{3ал1} + \Delta S_{3ал2} + \dots\dots + \Delta S_{3ал i} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Сукупність досліджуваних функцій (5.9) і (5.10), розділених на однофакторні функції, можна описати як дві лічильні множини M_1 і M_2 :

$$\begin{aligned} M_1 &| \Delta\ell_{3ал} = f(\Delta\ell) |; \\ M_2 &| \Delta\ell_{3ал} = f(\Delta W_{від}) | \end{aligned} \quad (5.37)$$

чи

$$\begin{aligned} \{M_1\} &| A_1|, |A_2|, \dots\dots |A_i|, \\ \{M_1\} &| A_1^1|, |A_2^1|, \dots\dots |A_i^1|, \end{aligned}$$

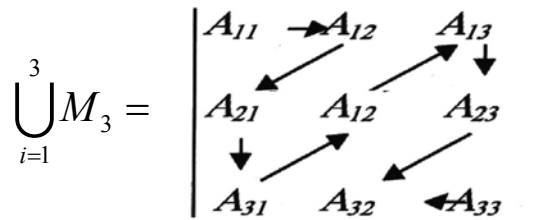
Експериментальний аналіз функцій (5.10) і (5.11) показав, що для формування деталей взуття достатньо здійснити три цикли оброблення ($i = 3$), а множини M_1 і M_2 скласти з трьох елементів (A_1, A_2, A_3):

$$\begin{aligned} A_1 &= \Delta \ell_{зал1} = f_1(\Delta \ell); \\ A_2 &= \Delta \ell_{зал2} = f_2((\Delta \ell - \Delta \ell_{зал1})); \\ A_3 &= \Delta \ell_{зал3} = f_3(\Delta \ell - \Delta \ell_{зал1} - \Delta \ell_{зал2}) \end{aligned} \quad (5.38)$$

та

$$\begin{aligned} A_1 &= \Delta \ell_{зал1} = f_1^1(\Delta W_{від}); \\ A_2 &= \Delta \ell_{зал2} = f_2^1(\Delta W_{від}); \\ A_3 &= \Delta \ell_{зал3} = f_3^1(\Delta W_{від}). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Об'єднавши множини M_1 і M_2 , одержуємо третю множину M_3 (або U M_3), яка має вид:



Таким чином, розроблено математичну модель формування заготовок взуття при багатоцикліному деформуванні, яка вказує на залежність залишкової деформації шкіри від умов деформування і відносної вологості шкіри.

5.4.2 Впливу трициклічного деформування шкіри на її фізико-механічні властивості

В процесі дослідження впливу попереднього трициклічного деформування шкіри на її фізико-механічні властивості, зокрема встановлення величини залишкової деформації, використано метод D -оптимального планування К. Коно, який забезпечує максимальну точність знаходження коефіцієнтів моделі.

Як відомо, шкіра в різних напрямках має неоднакові деформаційні властивості. Тому доцільно досліджувати розтягнення натуральної шкіри послідовно вздовж і впоперек хребта, аби одержати максимальну залишкову деформацію у кожному напрямку, збільшити площу шкіри і зменшити її тягучість. З огляду на це в методиці проведених досліджень застосовано схему одновісного розтягнення спочатку вздовж хребта (вісь x), а потім впоперек (вісь y). Оскільки попередні дослідження одновісного розтягнення підтвердили достатність 2-3 циклів, зразки

піддавали триразовому циклічному одновісному розтягненню. Кожен цикл складається з двох послідовних одновісних розтягнень уздовж та впоперек лінії хребта за описаною вище методикою. Форму зразків фіксували термодинамічним способом.

Дослідження проводили на розривній машині РТ-250 за типовою методикою при швидкості деформування 90 мм/хв.

Результати одновісного розтягнення й перевірка фізико-механічних властивостей шкіри після трициклічного розтягнення, передусім міцності, показали: максимально можлива залишкова деформація не перевищує 30 мм при оптимальному відносному ступені зволоження шкіри – 15 %.

Як функцію відгуку прийнято сумарну залишкову деформацію розтягнення зразків – $\Sigma \Delta \ell_{\text{зал}}$.

У кодовому виразі функція відгуку має вид:

$$\hat{y} = f(x_1, x_2, x_3), \quad (5.40)$$

де x_1, x_2, x_3 – кодовані значення змінних факторів щодо $\Delta W_{\text{від}}, \Delta \ell, i$.

У натуральному виразі функція відгуку має вид:

$$\Delta \ell_{\text{зал}} = f(\Delta W_{\text{від}}, \Delta \ell, i). \quad (5.41)$$

Для вибору рівнів та інтервалів варіювання враховані такі умови: застосування параметрів типової методики зволоження деталей взуттєвої заготовки з натуральних шкір; граничні умови допустимих значень міцності шкіри при розтягненні зразків; граничні теплові режими при сушінні шкір.

Фактори та рівні їх варіювання в натуральному і кодовому значеннях для експерименту з сушінням у фіксованому температурному режимі наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Рівні варіювання регульованих змінних факторів

Фактори	Центр плану	Інтервал варіювання
x_1 – відносне зволоження $\Delta W_{\text{від}}, \%$	15	10
x_2 – розтягнення $\Delta \ell, \text{мм}$	30	10
x_3 – кількість циклів i	2	1

Експериментальні дослідження проводили з використанням розробленої двокамерної установки [481-498]. У роботі використано вихровий мікрохолодильник типу ВМХ-16 і ВМХ-18 конструкції Самарського політехнічного інституту (Росія), що працює від компресора з тиском повітря 0,5–0,7 МПа.

На першому етапі зволожені зразки розтягували спеціальними пристроями згідно з планом експерименту. Після розтягнення зразки

залишалися в деформованому стані до рівноважного стану. Після зняття навантаження зразки витримували протягом семи днів до повного зняття релаксаційних напружень. На другому етапі зразки знову зволожували й розтягували до запланованої величини згідно з методикою виконання досліджень. У такий спосіб було проведено три цикли розтягнення. Результати досліджень наведено в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Результати дослідження $\Delta \ell_{зал}$ зразків

Змінні фактори			Тривалість релаксації, дні								№ зразка
$\Delta W_{від}, \%$	$\Delta \ell, \%$	i	0	1	2	3	4	5	6	7	
			$\Delta \ell_{зал}, \text{мм}$								
5	20	1	18,5	16,0	15,5	15,0	14,5	14,0	14,0	14,0	8
		2	18,0	17,0	16,5	16,0	15,5	15,0	14,5	14,5	14
		3	19,0	16,5	15,5	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	4
15	20	1	18,0	17,0	16,5	16,0	16,0	15,5	15,5	15,5	19
		2	19,0	16,5	16,5	16,5	16,0	16,0	16,0	16,0	7
		3	19,0	18,5	18,0	18,0	17,0	16,5	16,5	16,5	11
25	20	1	17,5	17,0	16,5	16,5	16,5	16,0	16,0	16,0	7
		2	18,5	17,5	17,5	17,5	17,0	17,0	17,0	17,0	13
		3	19,5	19,0	19,0	18,5	18,0	18,0	18,0	18,0	3
5	30	1	23,5	23,0	22,0	21,0	21,0	20,0	20,0	19,5	4
		2	28,5	25,5	24,5	24,0	23,5	22,5	22,0	22,0	11
		3	28,0	25,0	24,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	12
15	30	1	26,0	22,0	21,0	21,0	20,5	20,5	20,0	20,0	20
		2	29,0	28,0	27,0	26,0	25,0	24,0	23,0	23,0	1
		3	29,0	28,0	27,0	26,5	26,0	26,0	26,0	26,0	10
25	30	1	27,0	27,0	24,0	23,5	23,0	22,0	21,5	21,0	18
		2	28,0	27,0	26,5	26,0	26,0	25,5	25,5	25,5	9
		3	29,0	28,0	27,5	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	10
5	40	1	33,0	30,0	29,5	29,0	28,0	27,0	26,0	26,0	9
		2	36,0	32,0	31,0	30,0	30,0	29,0	29,0	29,0	15
		3	37,0	33,0	32,5	32,0	32,0	31,5	31,5	31,5	5
15	40	1	35,0	34,5	32,0	31,0	30,5	29,5	29,0	29,0	21
		2	37,0	33,5	33,5	32,5	32,5	32,0	31,0	31,0	22
		3	38,0	35,0	34,5	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	17
25	40	1	35,0	33,0	32,5	32,0	32,0	31,5	31,5	31,0	6
		2	37,0	36,0	35,0	35,0	34,0	34,0	34,0	34,0	16
		3	38,5	38,0	37,0	37,0	36,5	36,0	36,0	36,0	2

Оскільки залишкова деформація є функцією часу, то для використання на практиці модель (5.14) може бути трансформована у модель виду:

Отримані дані свідчать про незначну різницю між зразками, підданими природному й термодинамічному сушінню, яка знаходиться в межах похибки експерименту. Тому для прискорення процесу всі подальші дослідження виконували способом термодинамічної фіксації.

Контрольним критерієм досліджень обрано приріст площі зразків у відсотках після розтягнення: ΔS_1 – одновісного вздовж хребта; ΔS_2 – послідовного одновісного розтягнення уздовж та впоперек лінії хребта. Це дало змогу порівняти ефективність різних способів деформації при розтягненні. Середньоарифметичні значення результатів дослідження наведено в табл. 5.7 і 5.8.

Порівнюючи показники ΔS_1 і ΔS_2 , слід зауважити, що після третього циклу розтягнення вздовж хребта збільшення площі шкіри становить лише 5,4 %, а при розтягненні вздовж і впоперек – 22,2 %. Отже, попереднє багатоциклічне розтягнення натуральних шкір у двох напрямках дає змогу зменшити тягучість шкіри і, відповідно, матеріалоємність взуття.

У завершальному третьому циклі проведено розтягнення уздовж осі Y на 14,5 мм з метою одержати квадратний контур зразків. Графічна інтерпретація процесу наведена на рис. 5.8 і 5.9.

Таблиця 5.7 – Приріст площі зразків ΔS_1 після трициклічного одновісного розтягнення шкіри уздовж хребта

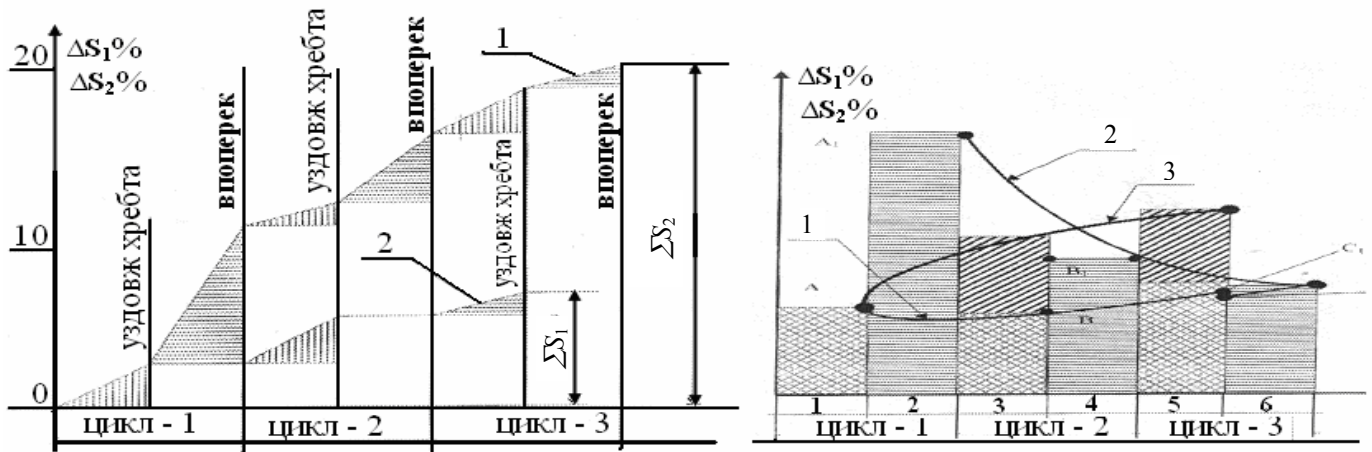
i	S_p , мм ²	S_p , мм ² (після 7 діб)	ΔS_i , %
1	11058,2	10240,7	+2,4
2	11124,8	10457,3	+4,6
3	11125,3	10541,6	+5,4

Примітка. Результат отриманий при $\Delta \ell = 30$ мм, $\Delta W_{\text{сид}} = 15\%$

Таблиця 5.8 – Приріст площі зразків ΔS_2 після трициклічного послідовного одновісного розтягнення у перпендикулярних напрямках

i	$\Delta \ell$, мм	Напрямок розтягнення щодо лінії хребта	S'_p , мм ²	S'_o , мм ²	ΔS_2 , %
1	30	Уздовж	11058,2	10240,7	+2,4
2	30	Упоперек	11377,3	10985,8	+9,8
3	30	Уздовж	119993,5	11199,9	+11,9
4	30	Упоперек	12057,1	11612,4	+16,1
5	30	Уздовж	12272,5	11926,1	+19,2
6	14,5	Упоперек	12591,1	12222,8	+22,2

Примітка. Результати отримані при $\Delta l = 30$ мм, $\Delta W_{\text{сид}} = 15\%$ початкова площа $S_n = 10^4$ мм², S_o – площа після деформування, фіксації та розвантаження



↑ Рисунок 5.8 – Приріст площі при трициклічному розтягненні:
уздовж хребта ΔS_1 (1); уздовж та впоперек хребта ΔS_2 (2)

Рисунок 5.9 – Діаграми трициклічного розтягнення:
уздовж хребта (такти 1, 3, 5); впоперек хребта (такти 2, 4, 6);
зміна ΔS_1 при розтягненні уздовж хребта (крива 1); зміна ΔS_2 при розтягненні
впоперек хребта (крива 2); зміна ΔS_i (крива 3) ↑

Динаміка збільшення ΔS_1 і ΔS_2 за трьох циклів (рис. 5.8) поступового розтягнення зразків шкіри вздовж лінії хребта і впоперек супроводжується значним приростом ΔS_2 – лінія 1 і меншим приріст уздовж лінії хребта ΔS – лінія 2. Найбільший приріст площі спостерігаємо в першому циклі при розтягненні впоперек лінії хребта, що більше за розтягнення уздовж лінії хребта після першого циклу майже вдвічі. У другому і третьому циклах значення приросту площі при розтягненні як уздовж лінії хребта, так і впоперек поступово наближаються одне до одного. Тобто, при зниженні тягучості шкіри після двох циклів розтягнень, деформація у поздовжньому і поперечному напрямках майже однакова.

Ця закономірність проілюстрована діаграмою (рис. 5.9), де показано приріст площі при кожному розтягненні ($i = 1, 3, 5$ та $i = 2, 4, 6$) за три цикли. Для кожного циклу при розтягненні уздовж лінії хребта приріст площі майже однаковий (крива 1), а при розтягненні у поперечному напрямку приріст у першому циклі найбільший, а далі інтенсивно зменшується (крива 2). Це свідчить про те, що зі зниженням тягучості шкіри її деформаційні властивості в усіх напрямках стають однакові.

Зміни фізико-механічних властивостей міцності зразків шкіри після трициклічного її розтягнення наведені у табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Розривне навантаження ($P_{роз}$) та навантаження при появі тріщин ($P_{тр}$) після трициклічного одновісного

№ зразків	$\Delta L, \%$	$\Delta W, \%$	$P_{тр}, Н$	$P_{роз}, Н$
1	2	3	4	5
1	20	5	292,1	507,6
2	20	15	358,7	528,3
3	20	25	404,5	538,5
4	30	5	215,5	479,2
5	30	15	374,3	545,8
6	30	25	405,7	562,2
7	40	5	192,0	303,8
8	40	15	226,5	466,5
9	40	25	274,3	499,8

розтягнення вздовж лінії хребта

Примітка. Початкова межа міцності шкіри до її обробки трициклічним розтягненням дорівнює 407 Н

Із наведених у табл. 5.9. даних можна зробити висновок, що трициклічне розтягнення шкіри у зволоженому стані позитивно впливає на міцність матеріалу за винятком зразків зі ступенем зволоження 5 %. За загального підвищення міцності шкіри тільки зразок 7 має найнижче розривне навантаження.

Отже, найдоцільнішими режимами процесу трициклічного розтягнення з точки зору збереження міцності шкіри є зволоження зі ступенем в межах 15-25 % при деформації розтягнення в межах 20-30 %. Водночас відзначимо, що для зниження часу сушіння слід обирати ступінь зволоження на рівні 15 %. Також були перевірені інші фізико-механічні властивості шкіри, наведені в табл. 5.10.

Як показали попередні дослідження, фізико-механічні властивості шкіри суттєво залежать від попередньої її деформації. Зростання величини попереднього розтягнення супроводжується підвищенням міцності натуральної шкіри до граничного значення, після досягнення якого міцність розтягнутого матеріалу зменшується. З урахуванням вимог щодо енергозбереження під час сушіння оптимальне значення $\Delta W_{сид}$ перебуває у межах 12-18 %.

В реальних умовах виробничого процесу для формування заготовок верху взуття під дією механічних сил обрано два методи: внутрішнього формування шляхом тиску формувальним сферичним пуансоном на плоский зразок шкіри і зовнішнього формування обтягувально-затягувальним способом.

Таблиця 5.10 – Фізико-механічні властивості шкіри після трициклічного одновісного деформування

Параметри		$\Delta\ell = 20 \%,$ $\delta = 1,8 \text{ мм}$			$\Delta\ell = 30 \%,$ $\delta = 1,8 \text{ мм}$			$\Delta\ell = 40 \%,$ $\delta = 1,8 \text{ мм}$		
		$\Delta W_{\text{сид}}$			$\Delta W_{\text{сид}}$			$\Delta W_{\text{сид}}$		
		5	15	25	5	15	25	5	15	25
Розривне навантаження, Н		457, 9	528,3	538,5	479,2	545, 8	562, 2	303,8	466,5	499, 8
Межа міцності, МПа		25,4	29,3	29,9	26,6	30,3	31,3	17,3	26,6	28,5
Видовження при 9,8 МПа, %		26,5			22,2			20,3		
Видовження при розриві	мм	30	32	32	28	29	29	25	28	28
	%	60	64	64	56	58	58	50	56	56
Залишкове подовження	мм	6	7	7	6	7	7	4	6	6
	%	12	14	14	12	14	14	8	12	12
Пружне видовження	мм	24	25	25	22	22	22	21	22	22
	%	48	50	50	44	44	44	42	44	44

Принцип методу внутрішнього формування відображений на рис. 5.10. Робочі органи експериментального приладу складаються із затискувача 1 у вигляді обруча кільцевої форми з внутрішнім діаметром 78 мм, у якому затискають зразок шкіри; формувального сферичного пуансона 2, що може рухатися вгору вздовж напрямної 3. Рух пуансона 2 від ручного привода 5 передається через динамометр 4, яким можна реєструвати зусилля розтягування. Величину підйому пуансона 2 реєструють із допомогою вимірювального інструмента 3. Пуансон 2 має форму півсфери радіусом 35 мм. Зразки шкіри мали форму плоских кругів діаметром $D = 100 \text{ мм}$. На зразках була накреслена вимірювальна сітка $10 \times 10 \text{ мм}$ та кола діаметром, мм: $D_1 = 20$, $D_2 = 40$, $D_3 = 60$.

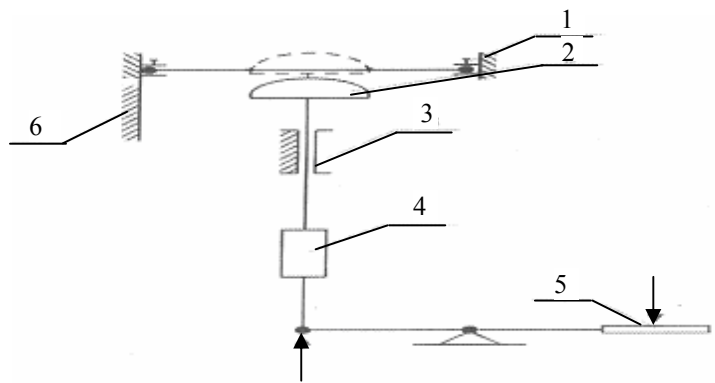


Рисунок 5.10 – Схема приладу для дослідження формувальних властивостей шкіри

Досліджено три зразки шкіри: перший зразок без попереднього розтягнення, другий – деформувався при одновісному трициклічному розтягненні вздовж лінії хребта, третій – послідовно трициклічним розтягненням вздовж і впоперек лінії хребта за визначених оптимальних умов при постійному русі

пуансона на 22 мм. Форму фіксували шляхом природного сушіння протягом 24 год.

Для дослідження зовнішнього формування обтягувально-затягувальним способом використовували ті ж прилади, що для одновісного розтягнення. Зразки були розмірами 100×50 мм.

У результаті цих дослідів отримані наступні дані щодо зміни площ S_1 (314 мм²), S_2 (1256 мм²) та S_3 (2826 мм²) у номіналі та у відсотках, а також зміни довжини ліній сітки, нанесеної на зразки (табл. 5.11).

Із табл. 5.11 видно, зразки третього варіанту деформації, які були попередньо циклічно розтягнуті у взаємно перпендикулярних напрямках, є найменш змінні на дану форму, незважаючи на те, що деформація при цьому була найменша.

Доведено доцільність двовісного розтягнення для деталей із розгорнутою поверхнею (габарити яких співвідносяться приблизно як 1:1). Для деталей, що мають ену форму і габаритні розміри яких мають співвідношення 1:5, 1:7 і т. д., достатньо одновісного розтягнення за правильного вибору напрямку деформування.

Таблиця 5.11 – **Зміна розмірів площі S_1 , S_2 та S_3 після дії пуансона**

№ зразків	Початкова площа, мм ²	У розтягну- тому стані		Після розвантаження							
				Через 5-10 с		За 1 добу		За 4 доби		За 7 діб	
		мм ²	%	мм ²	%	мм ²	%	мм ²	%	мм ²	%
1	314	433,5	100	415,4	95,8	388,1	77,9	337,6	77,8	337,6	77,8
	1256	1734,9	100	1661,1	95,7	1584,6	91,3	1383,9	79,9	1383,1	79,7
	2826	4014,9	100	3448,4	95,8	3113,4	77,6	3115,7	77,6	3114,9	77,5
2	314	415,4	100	329,8	79,3	329,0	79,1	328,3	79,0	328,3	79,0
	1256	1661,1	100	1384,6	83,3	1351,8	81,3	1349,7	81,2	1319,4	79,4
	2826	3791,9	100	3066,1	80,8	3015,9	79,5	3014,6	79,5	3014,6	79,5
3	314	415,2	100	362,8	87,3	362,8	87,3	349,6	84,1	338,1	81,4
	1256	1608,1	100	1352,4	84,1	1335,9	83,0	1330,5	82,7	1303,7	81,0
	282	3657,9	100	3141,5	85,8	3067,1	83,8	3054,3	83,4	3018,2	82,5

Отже, отримані дані свідчать про доцільність попереднього трициклічного розтягнення для підвищення формостійкості при внутрішньому формуванні. При цьому можна отримати збільшення площі до 20 %.

5.4.3. Технологічні режими формування взуття

На базі всіх проведених досліджень формування деталей взуття із натуральної шкіри розроблено конструкцію циклотермічного формувального пристрою. Досліджено також і специфіку фіксації форми взуття з термопластичними внутрішніми (проміжними) деталями.

За існуючою технологією, закріплення деталей взуття супроводжується одностороннім охолодженням з боку формувальних пуансонів. П'ятова частина взуттєвого виробу із гарячих прес-форм потрапляє в позицію формування на охолоджений пуансон і протягом 20 с (за технологічним нормативом) не встигає достатньо охолودитися. За частоти формування верху взуття через кожні 40 с відбувається зміна виробу у формувальній секції, матриця за зміну нагрівається до 60–70 °С. Через це п'ятова частина, не отримавши достатнього охолодження, деформується, в результаті ф усадки термопластичного матеріалу задника.

За розробленою технологією для підвищення формостійкості взуття авторами при формуванні п'ятової частини взуття запропоновано використання двостороннього охолодження [486]. З цією метою створена експериментальна установка з використанням вихрового мікрохолодильника.

Установка (рис. 5.11) має формувальні секції з охолоджувальними пуансонами 1, 2 і матрицями 3, 4, до яких по черзі надходить охолоджене повітря до температури 0...–15 °С від мікрохолодильника 5. Його використання забезпечує необхідне охолодження пуансонів порівняно з існуючими пристроями. Така установка є економічно вигіднішою, економніша в обслуговуванні й експлуатації, споживає менше електроенергії.

Лабораторні дослідження проводили за різних режимів подачі стисненого повітря в мікрохолодильники, при екранізації позиції охолодження й без неї, при двосторонньому охолодженні тощо. Отримані результати у лабораторних умовах були використані під час проведення дослідно-промислових випробувань. При циклотермічному

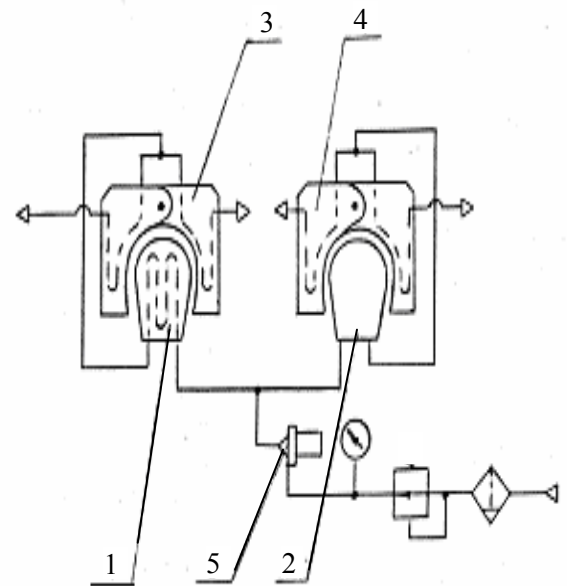


Рисунок 5.11 – Схема установки для формування п'ятової частини взуття

формуванні п'яткової частини взуття

Як видно з рис. 5.12, пуансон швидко охолоджується і при роботі вітрового мікрохолодильника його температура постійно нижча 0°C . Проведені дослідження показали ефективність використання вихрового мікрохолодильника для фіксації форми взуття.

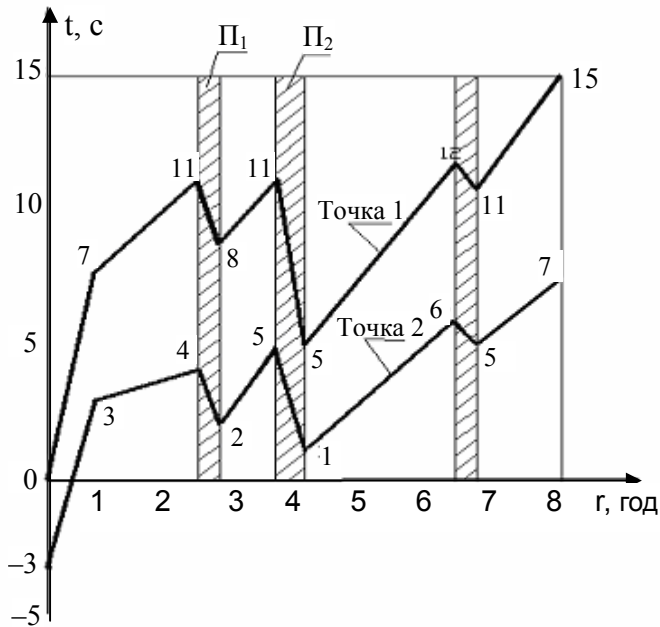


Рисунок 5.12 – Зміна температури на поверхні пуансону машини фірми «Bombeky» протягом восьмигодинної роботи цеху: п'ятихвилинні перерви (Π_1 , Π_3); обідня перерва (Π_2); точки заміру (1, 2)

В процесі розробки нової технології формування взуття були модернізовані наявні пуансони на взуттєвих фабриках Білої Церкви та Житомира машин типу «Bombeky» (Італія), Ikos (Югославія) для формування п'яткових вузлів взуття із задниками з термопластиного матеріалу. Модифікація формувального пуансону полягала у заміні їх на порожнисті, в який подають охолоджене мікрохолодильником повітря, що уможливорює підтримку температури їх поверхні в діапазоні $+3...-5^{\circ}\text{C}$.

За результатами досліджень рекомендовано наступні нормативи технологічних операцій:

- для п'яткової частини шкіряного взуття при дво- і триразовій, періодичній температурній дії циклу – температура нагрівання 80°C при тривалості нагрівання 600-1800 с (залежно від матеріалу, вологості тощо); температура охолодження -10°C протягом 600 с;

- для п'яткової частини взуття з термопластичними задниками: температура нагрівання $50...250^{\circ}\text{C}$ при тривалості 10 с.; температура охолодження $0...-5^{\circ}\text{C}$ протягом 20 с.

У такий спосіб підтверджено, що в технологічному процесі створення і фіксація форми важливе місце посідають величини температурних режимів при впливу на деталі або заготовку взуття, серед яких останнім часом використовують такі, що мають $t \leq 0^{\circ}\text{C}$.

Розроблено спосіб і пристрій формотворення заготовок взуття з верхом із натуральної шкіри. Встановлено суттєвий вплив технологічних режимів з використанням циклотермічної дії на процес формування взуття. Запропоновано алгоритми розрахунку основних

технологічних параметрів, що передбачають циклотермічну фіксацію форми взуття.

Оскільки деформаційні властивості шкіри суттєво залежать від характеру розтягування, то доцільно при виборі кількості циклів для скорочення тривалості технологічного процесу виходити з принципу його мінімізації. Для цього потрібно для кожного виду шкіри експериментальним способом установити оптимальну кількість циклів розтягнення з врахуванням заданих значень $\Delta \ell_{зал}$ і $\Delta S_{зал}$. Тому у вихідних даних треба насамперед враховувати матеріал деталей верху і вид взуття.

Для підвищення формостійкості взуття заготовка має бути наближеною до форми колодки. При цьому можна ліквідувати майже всю зайву тягучість шляхом застосування розробленого засобу багатоциклічного розтягнення, лишивши лише частину, необхідну для формування заготовки (щільного облягання заготовкою колодки) і для того, щоб взуття облягало стопу ноги під час його експлуатації.

Для технологічного процесу попереднього багатоциклічного розтягнення деталей взуття обрано взуття типу «мокасини» (рис. 5.13). Заготовки

у вигляді просторової оболонки, яка отримана складанням берців 1 із напівсоюзками 2, вставкою 3 і язичком 4. При цьому кількість циклів розтягнення шкіри $i = 2$ за отриманими експериментальними даними з урахуванням частки її тягучості, необхідної для формування заготовки та прилягання взуття до стопи;

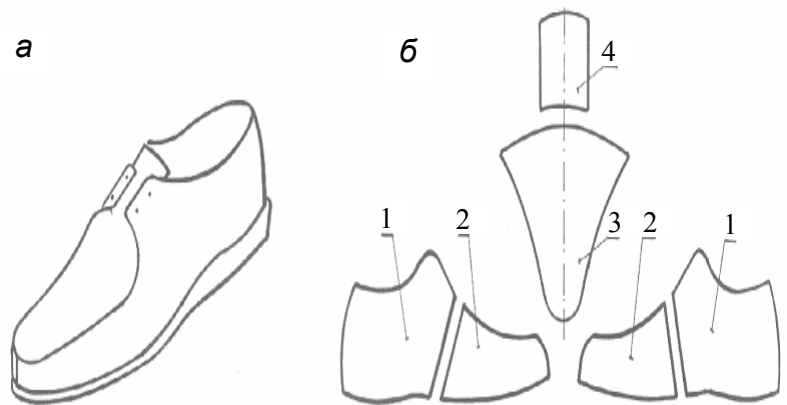


Рисунок 5.13 – Вид взуття типу «мокасин» (а) і деталі для складання заготовки (б)

вид розтягнення всіх деталей – двовісний; попереднє зволоження близько 15 %; значення розтягнення 30 % лінійної довжини і ширини деталей; засіб фіксації – термодинамічний, режим нагрівання до 80 °C протягом 5 хв, а режим охолодження до –5 °C протягом 3 хв; розтягнення – у спеціальному пристрої.

Оскільки вибране взуття – «мокасини» має заготовку у вигляді просторової оболонки, форма якої максимально наближена до форми зтягнутої колодки (тобто еквідистантної поверхні колодки), то прилягання її до колодки має здійснюватися за умови, що коефіцієнт залишкової тягучості шкіри K_3 має прямувати до 1:

$$K_3 = \frac{l + \Delta l_{\text{дон}}}{l + \Delta l_{\text{зал}}}; K_3 \rightarrow 1, \quad (5.17)$$

де l – одиниця довжини шкіри; $\Delta l_{\text{дон}}$ – допущене розтягнення за межею міцності шкіри; $\Delta l_{\text{зал}}$ – залишкове видовження шкіри.

Кількісне значення K_3 слід встановлювати для кожного виду шкіри експериментальним методом.

Упорядкування нової розробленої технології наведено в табл. 3.13. До цієї технології включено нову технологічну операцію попереднього розтягнення деталей носково-пучкової частини взуттєвої заготовки. До табл. 5.12 включені тільки ті групи технологічних операцій за якими порівнювані технології відрізняються.

Таблиця 5.12 – Поопераційна реалізація формування взуття за новою та існуючою технологіями

Нова технологія		Існуюча технологія	
Назва процесу	Устаткування	Назва процесу	Устаткування
Попереднє розтягнення деталей верху взуття до складання їх у заготовку	Агрегатна ділянка для застосування розробленого способу	—	—
Розкрійний потік (для натуральної шкіри)			
1.1 Попереднє розтягнення натуральної шкіри перед її розкроюванням	Агрегатна ділянка для застосування розробленого способу	—	—
Затягувальні ділянки потоку складання взуття			
1.2 Пластифікація носково-пучкової частини заготовки	Активатор 331D фірми «SHÖN»	2.1 Зволоження заготовок	Зволожувальна камера
1.3 Затягування носочно-пучкової частини заготовки	ЗНК або 331D фірми «SHÖN»	2.2 Затягування носково-пучкової частини заготовки	ЗНК або 331D фірми «SHÖN»
—	—	2.3 Обрізування залишків затяжної кромки	Ручна чи машинна
—	—	2.4 Сушіння взуття	Сушило

Для порівняльного аналізу нової технології із застосовуваною в табл. 5.13 і табл. 5.14 наведені технологічні умови виконання операцій цих технологій. Зволоження заготовок під час складання – це надлишкове насичення вологою не тільки верху взуття для збільшення

тягучості, а й внутрішніх і проміжних деталей заготовки. Для видалення вологи потрібно довго сушити взуття (поз. 2.4) в енергоємних сушильних апаратах, що призводить до значних додаткових енерговитрат, вартість яких входить у собівартість взуття.

Таблиця 5.13 – Технічні умови виконання операцій по існуючій технології формування взуття

Назва операції	Технічні умови
2.1 Зволоження заготовки	Режим зволоження: – температура вологого повітря 60 °С; – відносна вологість повітря 80-90 %; – швидкість повітря 1-2 с; – тривалість зволоження 45-60 хв; – відносна вологість деталей 15 %
2.2 Затягування носочно-пучкової частини заготовки	Прикріплення затяжної крайки до устілки проводиться клеєм-розплавом. Заготовка повинна щільно прилягати до колодки без перекосів, складок і зморщок по грані устілки. Температура нагрівання затяжних пластин 90-100 °С, час витримки 10-15 с.
2.3 Обрізування залишків затяжної кромки	Надлишки затягувальної кромки зрізають так, щоб її ширина була 14-16 мм і однакова по всьому периметру. При обрізуванні затяжної кромки не можна порушувати клейовий шов.
2.4 Сушіння взуття	Залежно від виду взуття і шкіри верху, вибору відповідного типу сушіння його режим може змінюватися: час сушіння від 2 до 8 год, температура в сушилках від 50-55 °С до 80 °С. Швидкість руху сушильного середовища 1 м/с.

Обрізування надлишків затяжної кромки – це неефективне використання шкірматеріалів. Попереднє розтягнення деталей (поз. 1.1) до складання їх у заготовку дозволяє заощаджувати шкірматеріали, бо при дотриманні режимів цього процесу надлишків затяжної кромки не буде. Пластифікація носково-пучкової частини заготовки (поз. 1.2) – сучасніший засіб. При здійсненні її за допомогою термодифузії зволоженню піддають тільки верх носково-пучкової частини, у деталі верху надходить значно менше вологи, ніж при зволоженні, але достатньо для зм'якшення шкіри і підвищення її тягучості. Волого-насичення короткочасне. Волога встигає випаруватися природним шляхом під час перебування взуття на потоку і виконання подальших операцій (затягувальних – п'яркової і носкової частини, кріплення низу й решти). За рахунок попереднього розтягнення деталей верху взуття (поз. 1) основна тягучість ліквідована, а залишкової достатньо для

формування заготовки у вигляді просторової оболонки до зтяжної колодки. Це здійснюється на зтяжних машинах із відповідним налаштуванням формувальних деталей машини (поз. 1.3).

**Таблиця 5.14 – Технічні умови реалізації нової технології
Формування взуття**

Назва операції	Технічні умови
1.1 Попереднє розтягнення деталей до складання їх у заготовку (натуральної шкіри до розкроювання)	Величина розтягнення не більше 30 %. Відносне зволоження 15 ± 2 %. Температура повітря в сушильній камері 80 ± 5 °C. Час сушіння 5-10 хв. (залежно від виду шкіри). Температура охолодженого повітря 7 ± 2 °C. Час охолодження 5 ± 2 хв. Кількість циклів – 2.
1.2 Пластифікація носково-пучкової частини заготовки	Пластифікацію здійснюють вологою парою. Температура активації 100–200 °C, час 15–30 с.
1.3 Зтягування носково-пучкової частини заготовки	Зтяжну кромку до устілки кріплять клеєм. Заготовка повинна щільно прилягати до колодки без перекосів, складок і зморшок, по межі устілки. Температура зтяжних пластин 90-100 °C, час витримки 10-30 с. Налаштування деталей формувальної машини має забезпечити незначне витягування заготовки на колодці.

Отже, розроблена нова технологія формування заготовок взуття, що передбачає попереднє деформування його деталей, порівняно з існуючою технологією забезпечує ефективне використання натуральної шкіри, виключає додаткове тривале сушіння заготовок взуття і суттєво зменшує енергетичні затрати.

В результаті комплексних антропофізіологічних і біомеханічних досліджень та конфекціювання матеріалів було розроблено і впроваджено нові конструкції взуття масового і спеціального призначення різних сегментів споживачів з урахуванням специфічних умов експлуатації [506–519].

Зокрема, для експлуатації в умовах підвищених температур та інтенсивних теплових випромінювань у ливарних, зварювальних та інших виробництвах високі вимоги висуваються до робочого взуття, яке зазнає дії іскор і бризок гарячого металу й шлаку, перебуває в контакті з гарячою поверхнею підлоги і металевих плит. В зв'язку з цим розроблені спеціальні конструкції напівчобіт і черевиків із хромової термостійкої шкіри з клейовим методом кріплення підошви на основі бутадієн-нітрильної гуми [513, 514].

Оскільки будівельні роботи виконуються незалежно від сезону року, то суттєве значення крім звичайних вимог до експлуатаційних властивостей взуття висувуються підвищені вимоги до його теплозахисту і безпечності. Розроблені конструкції взуття для будівельників [515, 519] мають електрообігрів. Як нагрівальний елемент використано волокнистий матеріал, вплетений в тонкий ізоляційний кабель, розташований додатково між союзкою та її підкладкою, причому берці додатково містять кишеньку для електророз'єднувача. Джерело електроенергії розташовано між шарами устілки.

Використання металізованого полімерного волокна підвищує безпечність та економічність, оскільки не потребує додаткової теплоізоляції і швидко нагрівається, збільшує гнучкість і зменшує масу взуття. Розташування нагрівального елемента між союзкою та її підкладкою забезпечує додатковий обігрів носково-пучкової частини стопи, а розміщення електророз'єднувача у кишеньці в області верхнього канту берців гарантує зручність при вмиканні/вимиканні електрообігріву.

В специфічних умовах підземних робіт робоче взуття має відповідати підвищеним вимогам щодо механічних впливів, які виникають при ударах і дії пилу, та санітарно-гігієнічних вимог. Взуття виготовляють з натуральної шкіри, фізико-механічні й гігієнічні показники якої відповідають вимогам ГОСТ 12.4.127-83 (СТ СЭВ 3402-81) «Система стандартів безпеки».

Обувь специальная, номенклатура показателей качества». Конструктивні особливості розроблених моделей передбачають використання вкладних утеплювачів з манжеткою, що забезпечують підтримування температури стопи в необхідних межах. Манжетка захищає стопу від потрапляння пилу, уламків вугілля й породи всередину взуття. Також запропоновані змінні вкладні устілки-антисептики, які складаються з двох шарів: перший шар з антисептичного матеріалу, а другий – із коркового. Для профілактики розвитку плоскостопості використовують ортопедичні пластини. Шнурки фіксують клапан, що закриває тильну частину стопи і передню частину гомілки. Клапан має пінополіуретанову й мембранну міжпідкладки завтовшки 10 мм, що виступають як амортизатор при ударах. Для зняття поперечних напружень матеріалу і зручності роботи працівника в зігнутому й напівзігнутому положеннях клапан складається з чотирьох частин і фіксується із зовнішнього боку в трьох місцях за допомогою пряжок.

Для працівників вугільних шахт Луганської області було розроблено три нові моделі робочого взуття. Їх виготовлено на базовій основі чоловічих напівчеревинок з урахуванням вимог комфортності та забезпечення високих експлуатаційних показників.

Серед розроблених конструкцій спеціального взуття особливе місце займають взуттєві вироби для захисту стоп від радіаційного випромінювання [514]. В розробленому захисному взутті верх містить берці, виконані зі шкіряного матеріалу хромтанідного дублення. Підкладку виконано зі шкіри хромтитанового методу дублення з вмістом сполук титану 15–20 %. Між устілкою й підошвою розташовано металеву устілку, яка додатково оснащено проміжними захисними деталями, розташованими між берцями й підкладкою. Проміжні деталі виготовлені з пінополіуретану, наповненого 40–50 % оксидів *Bi*, *W*, *Fe* для захисту гомілко-ступневого суглобу від альфа-, гамма-частинок.

Верх захисного взуття з'єднаний з основною устілкою і підошвою, а між ними розташована алюмінієва устілка завтовшки 0,5–0,6 мм. Розроблена конструкція захищає стопу людини від радіаційного випромінювання в зоні енергій до 300 кеВ [476].

Крім цього було розроблено конструкції взуття профілактично-лікувального призначення при патології стоп [517]. Оскільки при патологічних змінах стоп, які супроводжуються трофічними розладами, деформацією і коливанням об'єму стопи протягом доби, хворі змушені носити взуття більшого розміру й повноти, то авторами передбачена конструкція, що виключає з'єднувальні шви. Таке взуття має верх із двох берців, задник, устілку і застібку у передній частині берців, з'єднаних між собою в носковій частині, а устілку виконано з термопластичного матеріалу, що дає змогу адаптувати її до патологічних змін стопи. Устілка виготовляється з термопластичного матеріалу безпосередньо по формі ноги. Така модель профілактично-лікувального взуття має такі переваги: завдяки регульованій застібці та фіксованому положенню берець черевика усувається переміщення стопи під час його експлуатації; шов берців по передньо-верхній поверхні черевика максимально убезпечує від травмування м'які тканини стопи, а застібка дає змогу регулювати об'єм взуття; розміщення устілки запобігає наростанню деформації стопи та покращує трофіку.

Таким чином, науково обґрунтовані пристрої, комп'ютерні програми розрахунків основних технологічних режимів формування заготовок і деталей взуття, нові циклотермічні способи фіксації форми заготовок і деталей взуття зі шкіряних матеріалів, які забезпечили економію натуральної шкіри до 5 % і зниження витрат електроенергії на 3 %. Розроблені технології кріооброблення деталей, циклотермічного формування верху взуття, новітню технологію виробництва взуття, які впроваджено у виробництво на промислових підприємствах України.

Скиба М. Є.

6 ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННИХ ШКІРЯНИХ РЕСУРСІВ У МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ

Вдосконалювання конструктивних і технологічних параметрів пристроїв для розволокнення волокнистих і шкіряних матеріалів вимагає створення єдиного модельного підходу, який дозволяє простежити за направленими змінами внутрішньої структури шкіри, що приводять до її розволокнення при різних видах напружено-деформованого стану, який генерується технологічними пристроями в процесі розволокнення [520–522].

6.1 Структурно-механічна модель розволокнення шкіряних матеріалів

Одним із основних напрямків у розвитку модельних уявлень про структуру натуральних біополімерів є створення їх структурно-механічних моделей, які дозволяють на основі представлення полімеру у вигляді певної композитної структури при використанні фізико-механічних методів досліджень суцільного анізотропного середовища якісно та кількісно описати процес зміни фізичних і механічних (ефективних) властивостей волокнистих матеріалів під дією механічного, температурного, іонізуючого та інших полів. Оскільки відомі механічні моделі шкіряних матеріалів [522–524] не враховують особливостей їх будови, властивості яких зумовлені гідрофільністю основної складової її білкової речовини – колагену, а також щільністю та специфічністю волокнисто-пориної структури, то доцільно розглянути особливості будови структурних елементів цієї речовини у шкурі тварин.

При обґрунтуванні та розробці технологічної теорії розволокнення натуральної шкіри прийняті наступні гіпотези та припущення:

- детермінованого і квазістатичного стану волокнистої структури;
- термодинамічної стабільності структури;
- у процесі розволокнення шкіри між пучками волокон руйнуються під дією максимальних напружень σ_{max} , що виникають у міжволоконному просторі внаслідок досягнення граничних деформацій ε_{max} , які генеруються технологічним обладнанням;

- усі волокна, які утворюють пучок до розволокнення, мають довжину l_0 , а в процесі розволокнення виникають набори елементарних волокон з ефективними довжинами $l_n = l_0 \cdot 2^{-i}$ ($i = 0, 1, 2, \dots, n$), що підпорядковуються статистичному розподілу $W(d_n, l_n)$;

- гіпотеза наступності структури шкіряного напівфабрикату.

Для побудови структурно-механічної моделі натуральної шкіри, яку покладено в основу технологічної теорії її розволокнення, проведено визначення параметрів будови шкіряного матеріалу [522, 525]. При цих дослідженнях на площинних поперечних і скісних зрізах зразків досліджуваних шкір визначені у різних ділянках розміри волокон і тип їх структурного пакування, який найчастіше зустрічається по площині шкіри. Мікрофотографії (рис. 6.1, 6.2), отримані сканувальним пристроєм Mustek SCAN EXPRESS 1200 CU, оброблялись за спеціально розробленою програмою в персональному комп'ютері. Як приклад, на рисунках наведені типові мікрофотографії зрізів надфібрилярної структури та їх сканограми.

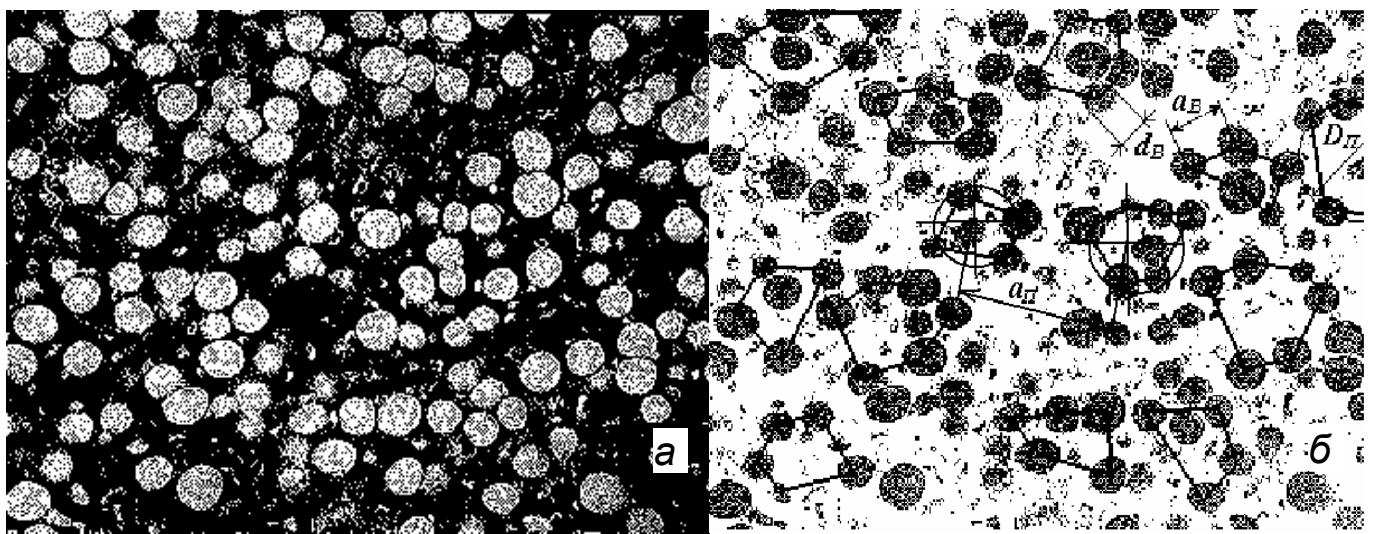


Рисунок 6.1 – Мікрофотографія зрізу в площині шкіри хромтанідного дублення (а) та її сканограма (б)

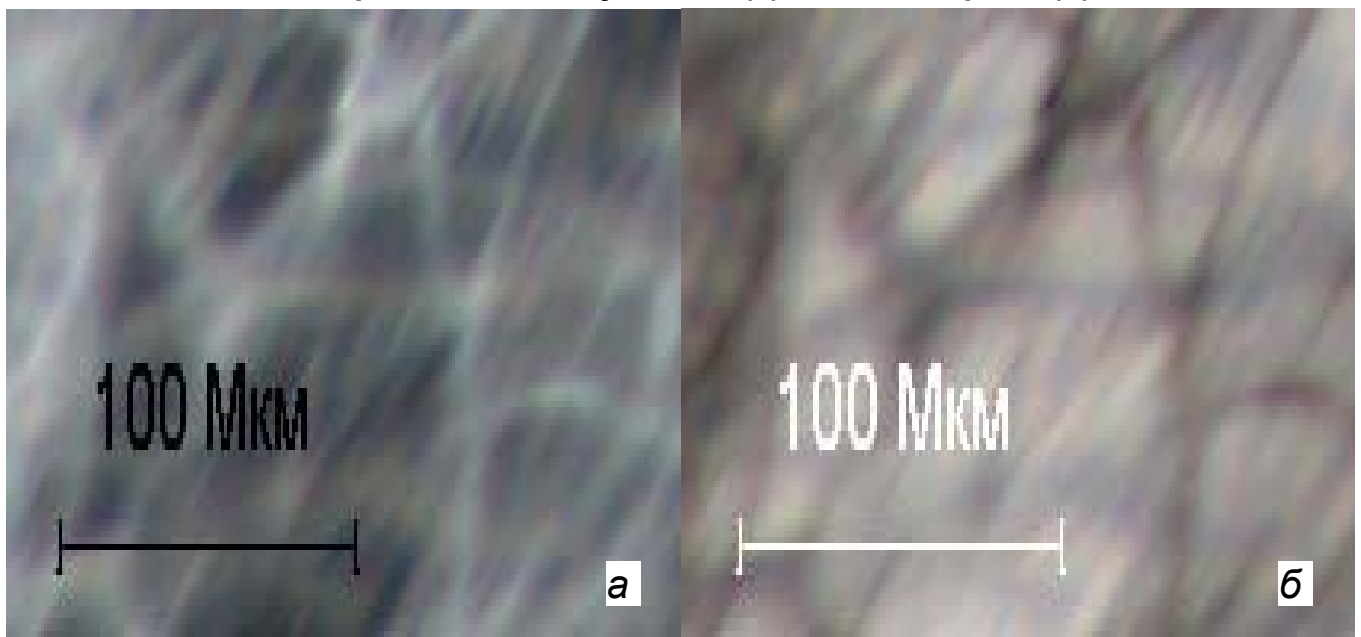


Рисунок 6.2 – Мікрофотографія поперечного зрізу шкіри хромтанідного дублення (а) та її сканограма (б)

Для оцінки поперечних розмірів волокон і пучків, встановлені величини: характеристичний діаметр пучків D_{II} , і волокон d_B , відстань між пучковими центрами a_{II} , відстані між умовними центрами волокон a_B та тип структурного пакування. Отримані в результаті вимірів дані оброблялися методами дисперсійного аналізу [522,] і гістограм [525]. За результатами комплексних структурних вимірювань побудовані криві розподілу частот (рис. 6.3) в залежності від структурних параметрів.

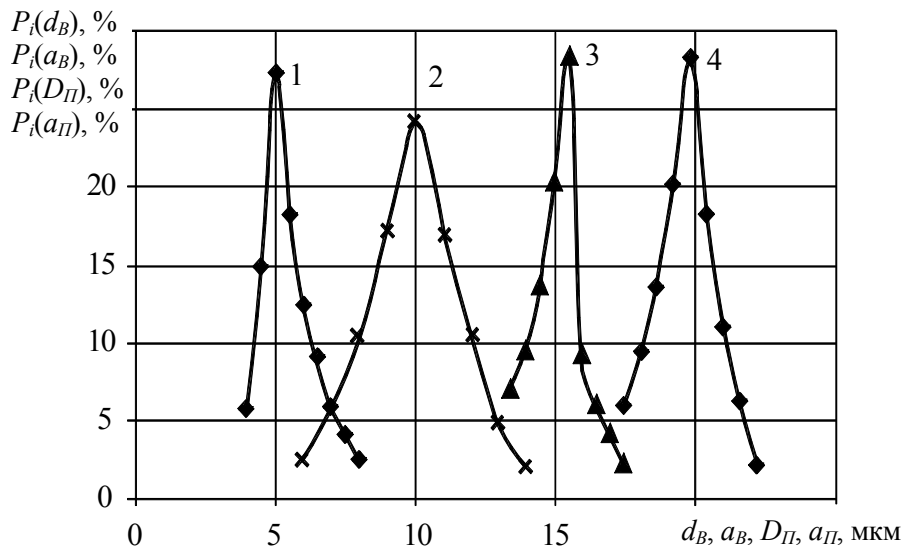


Рисунок 6.3 – Залежність частот від структурних параметрів шкіри:
частоти експериментальні (точки), теоретичні (суцільна лінія);

діаметр волокон $P_i(d_B)$ (1), відстані між умовними центрами волокон $P_i(a_B)$ (2),
діаметр пучків $P_i(D_{II})$ (3), відстаней між умовними центрами пучків $P_i(a_{II})$ (4)

За отриманими діаметрами волокон d_B (а) і відстанями між центрами волокон a_B обчислюються наступні параметри експериментальних розподілів: середнє арифметичне значення діаметрів $\bar{d}_B$ і $\bar{D}_{II}$ та умовних відстаней між центрами волокон $\bar{a}_B$ і пучків $\bar{a}_{II}$; середні квадратичні відхилення $\bar{S}_i$; коефіцієнти варіації γ_i ; показники точності p_i ; асиметрії A_i та ексцеси E_i . Теоретичний розподіл вищеназваних структурних параметрів приймався у вигляді нормального закону, тому нормована щільність імовірності $P(t)$ може бути записана у вигляді [525]:

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{S}}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}}, \quad (6.1)$$

де $\bar{S}$ – середнє квадратичне відхилення емпіричного ряду розподілу; t – нормоване відхилення, $t = \frac{x - \bar{x}}{\bar{S}}$; $\bar{x}$ – середнє значення або математичне очікування величини x .

Математична оцінка близькості експериментальних і теоретичних розподілів за λ -критерієм узгодження Колмогорова, шляхом узгодження їх інтегральних розподілів, показала неістотність у розбіжності між експериментальним і теоретичним розподілом для всіх без винятку шкіряних матеріалів. Аналіз параметрів будови досліджуваних шкір показав, що пучки волокон на зрізах у більшості випадків розташовуються в кутах неправильного п'ятикутника з пучком у центрі для шкір комбінованого дублення та в кутах неправильного шенстикутника для шкіри хромового дублення [522, 526–528].

У роботі запропонована структурно-механічна модель натуральної шкіри, яку покладено в основу технологічної теорії її розволокнення у вигляді необмеженого в'язко-пружного ізотропного середовища. Структура середовища утворена еліпсоїдальними пучками волокон однакової форми, розташованими в кутах просторового регулярного пакування [522], з ефективними розмірами, що підпорядковуються статистичному розподілу $W_n(d_n, l_n)$.

Як характеристики, що визначають найбільш імовірний тип просторової ґрати, а також тип і форму пучків волокон, що можуть бути отримані в результаті розволокнення, використано поняття міри об'ємного наповнення волокнами колагенової структури шкіри $\zeta = V_0/V_K$ і введено поняття коефіцієнта зв'язаності структури $k_C = D_{II}/a_{II}$, де V_0 , V_K – відповідно, об'єм волокон, що може бути отриманий у результаті розволокнення елемента шкіри, і загальний об'єм елемента шкіряного матеріалу. Встановлено, що зі збільшенням коефіцієнта зв'язаності k_C зростає і міра об'ємного наповнення волокнами колагенової структури шкіри ζ , і як наслідок, міра взаємодії основних структурних елементів шкіри [526].

Виходячи з того, що вся колагенова фаза зосереджена в пучках волокон, які мають мікрогетерогенну будову, яка характеризується чергуванням мікрофібрилярних ділянок колагену і міжфібрилярною матрицею, яка складається з міжволоконних білків [522, 527], моделюємо внутрішню будову пучків, як необмежене ізотропне в'язкопружне середовище, що містить сфероїдальні колагенові морфози менших розмірів, ніж вихідні пучки волокон, розташовані у вузлах гексагонального щільного пакування (рис. 6.1). При цьому, приймаючи, що міра об'ємного наповнення волокнами елемента шкіри відповідає мірі об'ємного наповнення волокнами всього шкіряного матеріалу, одержаний вираз (6.1), який зв'язує міру об'ємного наповнення волокнами ζ структури шкіри з коефіцієнтом відносного об'ємного наповнення середовища ζ [527] і коефіцієнтом компактності решітки μ [528] у виді:

$$\zeta^2 = \xi = k_C^3 \mu. \quad (6.2)$$

У реальних структурах шкіри пучки волокон (далі волокна) мають геометрично неправильну форму із значними розбіжностями у розмірах. Доцільно також припустити (рис. 6.4), що вони у першому наближенні мають просторово-криволінійну форму напівгнучкого ланцюга (рис. 6.4, а), який складається із послідовно спряжених еліпсоїдальних елементів з ефективними розмірами напівосей d_i і $c_i = l_0 \cdot 2^{-(i+1)}$, $i = 1, 2, 3, \dots, n$ (рис. 6.4, б). При цьому для визначення ефективних технологічних властивостей шкіри, наприклад, граничних деформацій ε_{max} та напружень σ_{max} або граничної піддатливості J_{max} , які генеруються технологічним обладнанням, розділимо криволінійну вісь волокна на безліч частин, кожен з яких будемо вважати далі відрізком прямої dl .

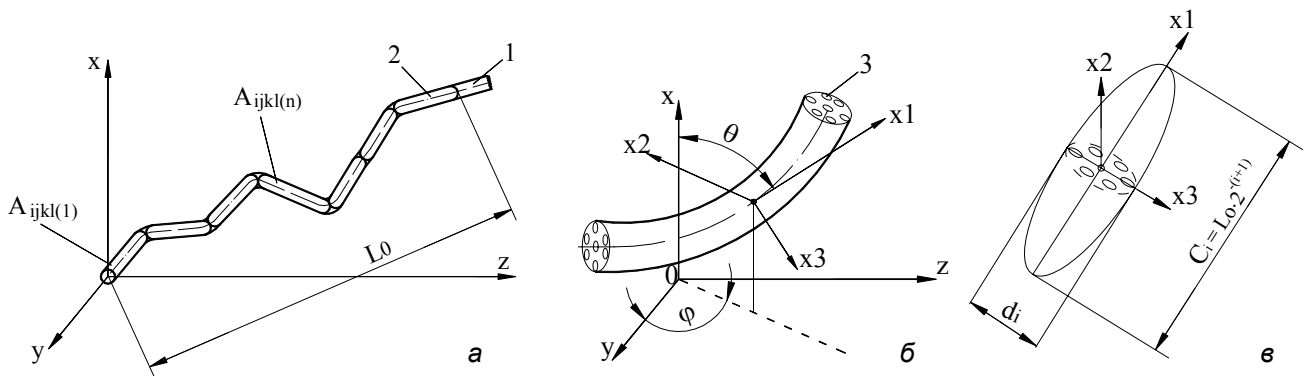


Рисунок 6.4 – Просторово-криволінійна модель волокна: напівгнучкий ланцюг (а), відрізок волокна у головних осях симетрії шкіри (б, в); волокно (1), елемент волокна (2), модель еліпсоїдального волокна (3)

Це дає можливість визначити компоненти тензора ефективних властивостей волокна шкіри шляхом інтегрування властивостей по довжині траєкторії волокна:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{n=1}^N \int_{L(n)} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) \frac{F(n) \cdot dL(n)}{V}; \quad (6.3)$$

$$\sum_{n=1}^N \int_{L(n)} F(n) \cdot dL(n) = V; \quad C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) = C_{ijkl}(n) L_{i\alpha} L_{j\beta} L_{k\gamma} L_{l\delta},$$

де N – кількість траєкторій інтегрування, які розрізняються рівнянням траєкторії або властивостями волокна; $F(n)$ – площа поперечного перерізу волокна в структурно-механічній моделі матеріалу; $dL(n)$ – елементарна довжина розрахункового криволінійного елемента волокна; V – загальний об'єм пакування, що визначає циклічну симетрію структури шкіри; $C_{ijkl}(n)$ – компонента тензора ефективних властивостей n елементарної ділянки волокна в його головних осях симетрії

властивостей; $C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n)$ – ті ж компоненти, але зведені до головних осей симетрії структури шкіри; $L_{i\alpha}, L_{j\beta}, L_{k\gamma}, L_{l\delta}$ – косинуси кутів відповідно між осями i та α, j і β, k і γ, l та δ ; $i, j, k, l = 1, 2, 3$; $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$. Добуток $F(n) \cdot dL(n)$ – визначає елементарний об'єм відрізка волокна.

Виконуючи елементарні математичні перетворення у межах цитклічного повторення елемента структури, зведено перше рівняння (6.3) до такого виду:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{n=1}^N \frac{V_B(n)}{V_B} \int_{l(n)} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) \frac{dl(n)}{l(n)}, \quad (6.4)$$

де $V_B(n)$ – об'єм волокна n траєкторії інтегрування; V_B – загальний об'єм волокна в пакуванні, що визначає циклічну симетрію структури шкіри.

Змінний напрямок траєкторії волокна, що розглядається як відрізок криволінійного волокна в головних осях симетрії шкіри x, y, z (рис. 6.4, б) суміщений із віссю x_1 , що є дотичною до траєкторії. Площина x_2x_3 є площиною ізоτροпії властивостей волокна, тому компоненти тензора ефективних властивостей $C_{ijkl}(n)$ не залежать від конкретної орієнтації осей x_2 і x_3 . Це припущення дозволяє спростити матрицю напрямних косинусів $L_{i\alpha}$, якщо покласти $L_{2x} = 0$. Для моделі, зображеної на рис. 6.4, встановлений взаємозв'язок між складовими напрямних косинусів та похідними координат x, y, z за параметром t та кутами орієнтації криволінійної ділянки траєкторії волокна.

Отримані рівняння (6.3) і (6.4) дозволяють описати ефективні властивості шкіри та окремих волокон, які можуть бути отримані внаслідок розволокнення залежно від напрямку переважної орієнтації пучка, числа розволокнення первинного волокна на волокна з ефективними довжинами $l_i = l_0 \cdot 2^{-i}$ ($i = 0, 1, 2, \dots, n$) та виду регулярного пакування, що визначає циклічну симетрію структури шкіри.

Отже, проведені дослідження показали [529-532], що, у першому наближенні неупорядкована будова шкіри може бути представлена моделлю упорядкованої структури, утвореної пучками волокон однакової форми і розмірів, розташованих у кутах просторової ґрати. Тип структурного пакування, а також тип і форму волокон, покладених в основу моделі, визначають такі показники, як міра об'ємного наповнення волокнами колагенової структури шкіри ζ і коефіцієнт зв'язаності структури k_c .

На основі запропонованої структурно-механічної моделі упорядкованої структури шкіри, що описує технологічну поведінку шкіряних матеріалів при їх розволокненні, запропоновано метод рорахунку найбільш раціональних технологічних параметрів

розволокнення шкіри, оснований на модельній фіксації її структури, що має перейти у граничний стан при розволокненні.

Для цього поле напружень, що збуджується пристроєм для розволокнення у міжволоконному просторі, представлене у вигляді суперпозиції однорідного поля взаємодії між волокнами і двох складових – соленоїдального і вихрового полів, що взаємодіють з волокнами, зменшуються у міру віддалення від них і розсіюються в міжволоконному просторі. При цьому, в структурі шкіри формується найбільш оптимальний для розволокнення напружено-деформаційний стан (граничні деформації ε_{ep} і максимальне напруження σ_{max}), що забезпечує отримання волокон заданої довжини $l_i = l_0 \cdot 2^{-i}$, $i = 0, 1, 2, \dots, n$, які підпорядковуються статистичному розподілу $W_n(d_n, l_n)$. Тоді визначення ефективних граничних деформацій ε_{ep} і максимальних напружень σ_{max} розволокнення структури шкіри зводиться до визначення напружено-деформаційного стану середовища, що містить волокно. Для цього виділений елемент волокнистого середовища поміщається у поле однорідних невідомих напружень σ_{mn}^0 взаємодії між волокнами, що діють у міжволоконному просторі. В результаті такого підходу отримано вираз для розв'язання крайової задачі про напружено-деформаційний стан волокна, що перебуває у нескінченному міжволоконному просторі, через діючі середні напруження розволокнення структури $\langle \sigma_{ik} \rangle$:

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= \sum_{m,n,i,k} A_{mn,ik} \Psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3) \langle \sigma_{ik} \rangle, \\ u_i &= \sum_{m,n,i,k} A_{mn,ik} \Phi_{i,mn}(x_1, x_2, x_3) \langle \sigma_{ik} \rangle.\end{aligned}\tag{6.5}$$

де $A_{mn,ik}$ – матриця коефіцієнтів, симетричних по відношенню щодо перестановки індексів $A_{mn,ik} = A_{ik,mn} \cdot A_{mn,ik} = A_{nm,ki}$; $\Psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3)$ і $\Phi_{i,mn}(x_1, x_2, x_3)$ – функції, що визначаються з розв'язку поставленої крайової задачі, у наближенні однорідної взаємодії σ_{mn}^0 між волокнами.

Використовуючи представлення потенційної енергії розволокнення у в'язкопружній постановці, отримано рівняння, що визначають ефективні технологічні деформації, які викликають найбільш раціональне розволокнення структури шкіряного матеріалу:

$$\langle \varepsilon_{pq} \rangle = \frac{\langle \sigma_{ik} \rangle}{\sum_{mn} C_{pq,mn} \cdot B_{ik,mn}},\tag{6.6}$$

де $E_{ik,mn}$ – в'язкопружні оператори структури, що визначаються при розтягу шкіри [533-553].

Таким чином, запропоновані структурно-механічна модель детермінованої волокнистої структури шкіри і метод визначення найбільш раціональних напружень та ефективних технологічних деформацій, які викликають ослаблення структури шкіри при заданому напружено-деформованому стані, що генерується пристроєм для розволокнення, і заданих ефективних довжинах волокон.

6.2 Наукові основи розволокнення виробничих відходів натурально шкіри

Розроблена концепція механічної міцності структури шкіри передбачає, що для розволокнення шкіряних відходів і одержання довгих волокон необхідне попереднє ослаблення їх структури шляхом генерування в матриці складного напруженого стану [522]. При цьому, з метою зниження енергомісткості процесу і підвищення якості отриманого продукту [554], розволокнення має відбуватися в декілька етапів. На першому етапі матеріал піддається деформаціям розтягу до величини граничної відносної деформації ε_{max} , що викликає розпрямлення та орієнтування пучків волокон за напрямками діючих навантажень. Експериментально встановлено, що при граничному розтягу зменшується звивистість та петлистість волокон і, як наслідок, зменшуються зусилля, які утримують пучки волокон в шкірі [555-557]. На другому етапі для збереження зміненої структури, яка виникає в шкірі внаслідок поздовжнього деформування, матеріал піддають поперечному деформуванню зусиллям стиску і деформації зсуву.

Прийнявши як вихідні дані, модель волокнистої структури шкіри і наведені вище дані про характеристики структурних елементів – волокон і міжволоконного простору, враховуючи їх внутрішню будову [558-562] і нехтуючи дисипативними явищами у виділених елементах структури, розглянемо модель вихідного стану волокнистої структури шкіри (рис. 6.5, а) та модель перетворення основного структурного елемента вихідної волокнистої структури шкіри (рис. 6.5, б) у процесі розволокнення під дією напружень розтягу.

Враховуючи, що зміна форми волокон, у результаті дії напружень розтягу, відбувається однорідно у напрямку осі витягування x_1 при незмінному об'ємі волокон ($\rho_y = \text{const}$) [554, 555], будемо моделювати деформування шкіри, як розтяг простору з коефіцієнтом η_1 , чисельно рівним ступеню витягання $\eta_1 = \lambda$ волокнистої структури шкіри. При цьому, фактично, відбувається рівномірний розтяг волокна в напрямку від площини x_2Ox_3 , яку ми приймаємо за основну (рис. 6.5, б). Формули

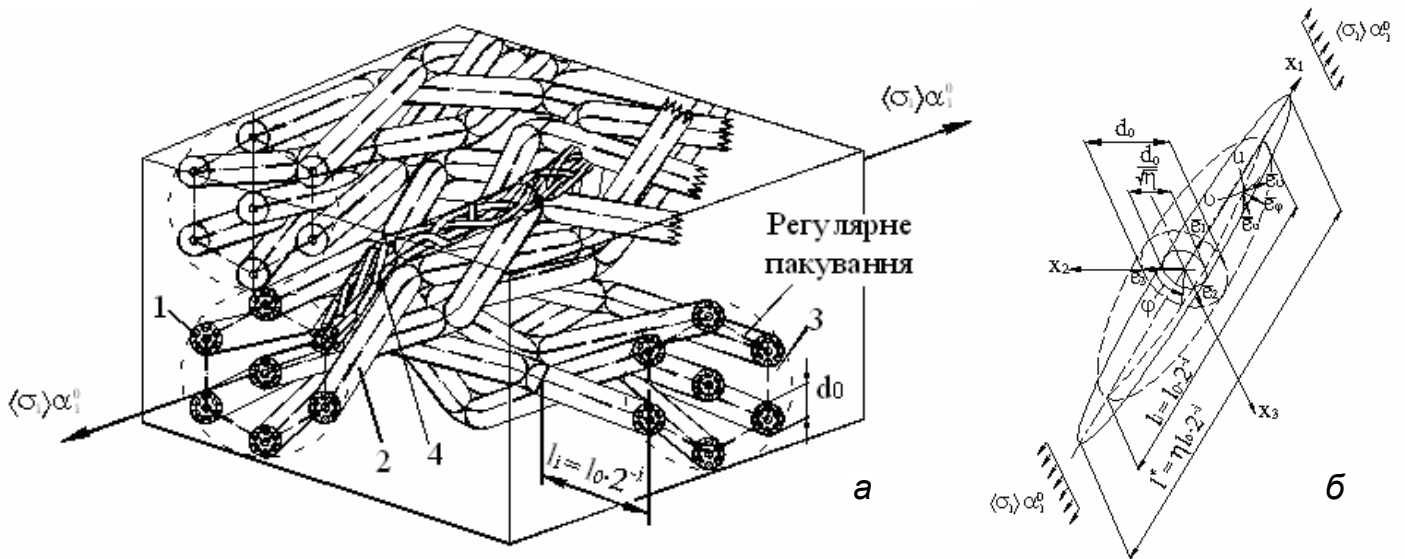


Рисунок 6.5 – **Модель розволокнення структури шкіри при розтягу (а) та перетворення еліпсоїдального волокна (б):**

пучок волокон (1); елементарне волокно (2); міжволоконний простір (3); модель внутрішньої будови волокна (4)

перетворення координат, з урахуванням незмінності об'єму волокна, будуть мати вид:

$$x_1^* = \eta x_1, \quad x_2^* = x_3^* = x_2 \eta^{-\frac{1}{2}}.$$

Початок розволокнення структури шкіри відповідає значенням граничних технологічних деформацій ε_{max} , які, при заданій довжині волокна $l_i = l_0 \cdot 2^{-i}$ ($i = 0, 1, 2, \dots, n$), викликають у матеріалі мінімально можливі за даних умов розволокнення структурні напруження σ_{ik} , що призводять до порушення безперервності полів напружень і переміщень на границі волокно – міжволоконний простір та виникненню в шкірі сітки мікротріщин.

Розв'язання задачі про розволокнення шкіри будемо розглядати з позицій методу теорії кінцевих деформацій, фізико-механіки і мікромеханіки композитів [528, 538-543], із використанням як декартової (x_1, x_2, x_3) , так і криволінійної системи еліпсоїдальних координат (u, v, φ) [546]. Оскільки ідеєю теорії розволокнення є фізичне моделювання поля напружень, що збуджується технологічним пристроєм у міжволоконному просторі, у вигляді суперпозиції трьох полів – однорідного, соленоїдального і вихрового, які діють у міжволоконному просторі. Це дозволяє виявити дві основні складові деформації шкіри при її деформуванні – однорідної і неоднорідної. Однорідний характер деформації шкіри відповідає в'язкопружній деформації пучків волокон і моделюється в'язкопружною однорідною деформацією витягнутих еліпсоїдальних волокон, усі частини яких деформуються одночасно і

пропорційно. Однорідність деформації волокон визначає той факт, що при дії однорідних на нескінченності напружень у структурі шкіри, напруження у волокні є однорідними і однотипними, тобто нормальні й дотичні напруження в еліпсоїдальних волокнах на головних площинах не змішуються між собою. Для міжволоконного простору характерна наявність як однорідної, так і неоднорідної деформації, що, скоріше за все, пов'язано з розсіюванням механічної енергії розволокнення, в основному, в міжволоконному просторі.

Розглянемо використання теоретичних основ проектування ресурсозбережних технологій на прикладі розволокнення структури шкіри методом поздовжнього розтягу в напрямку осей пучків волокон, що збігаються з віссю x_1 середніми напруженнями $\langle \sigma_1 \rangle \alpha_1^0$. При цьому в еліпсоїдальному волокні (рис. 6.4, в) виникає такий напружений стан:

$$\bar{T}_e = (\bar{e}_1 \bar{e}_1 \alpha_1^e + \bar{e}_2 \bar{e}_2 \alpha_2^e + \bar{e}_3 \bar{e}_3 \alpha_3^e) \langle \sigma_1 \rangle, \quad (6.7)$$

де $(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$ – одиничні вектори декартової системи координат; $\alpha_1^e, \alpha_2^e, \alpha_3^e$ – невідомі сталі, що характеризують, відповідно, рівень структурних напружень однорідної взаємодії та структурних напружень на головних площадках; $\langle \sigma_1 \rangle$ – середні технологічні напруження розтягу, що призводять до початку процесу розволокнення шкіри.

У криволінійній системі координат тензор напружень еліпсоїдального волокна (6.7) виразиться як:

$$\bar{T}_e = [\bar{e}_u \bar{e}_u \alpha_u^e + \bar{e}_v \bar{e}_v \alpha_v^e + \bar{e}_\phi \bar{e}_\phi \alpha_\phi^e + (\bar{e}_u \bar{e}_v + \bar{e}_v \bar{e}_u) \alpha_{uv}^e] \langle \sigma_1 \rangle, \quad (6.8)$$

де $(\bar{e}_u, \bar{e}_v, \bar{e}_\phi)$ – одиничні вектори криволінійної системи координат.

Компоненти вектора переміщень для еліпсоїдального волокна в криволінійній системі координат з урахуванням співвідношень між системами виражаться як:

$$\begin{aligned} u_u^e &= \frac{\eta^2 l_0^2 2^{-2(i+1)} - \eta^{-1} d_0^2}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 v}} [\varepsilon_1^e a_{11} \text{ch} u \cos v + \varepsilon_2^e (a_{12} \text{ch} u \sin v \cos \phi + a_{13} \text{sh} u \sin v \sin \phi)]; \\ u_v^e &= \frac{\eta^2 l_0^2 2^{-2(i+1)} - \eta^{-1} d_0^2}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 v}} [\varepsilon_1^e a_{21} \text{ch} u \cos v + \varepsilon_2^e (a_{22} \text{ch} u \sin v \cos \phi + a_{23} \text{sh} u \sin v \sin \phi)]; \\ u_\phi^e &= 0, \end{aligned} \quad (6.9)$$

де $\varepsilon_1^e, \varepsilon_2^e, \varepsilon_3^e$ – компоненти тензора однорідної деформації еліпсоїдального волокна [524-547]; a_{ij} – коефіцієнти, що встановлюють співвідношення між компонентами систем координат.

Тензор напружень міжволоконного простору при розтягу

напруженням $\langle \sigma_1 \rangle \alpha_1^0$ виразиться як:

$$\bar{T}_m = \bar{e}_1 \bar{e}_1 \alpha_1^0 \langle \sigma_1 \rangle = [\bar{e}_u \bar{e}_u \alpha_u^0 + \bar{e}_v \bar{e}_v \alpha_v^0 + \bar{e}_\varphi \bar{e}_\varphi \alpha_\varphi^0 + (\bar{e}_u \bar{e}_v + \bar{e}_v \bar{e}_u) \alpha_{uv}^0] \langle \sigma_1 \rangle, \quad (6.10)$$

Компоненти вектора переміщень $\bar{u}$, виразяться як:

$$u_u^0 = \frac{\eta^2 l_0^2 2^{-2(i+1)} - \eta^{-1} d_0^2}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 v}} (\varepsilon_1^0 a_{11} \text{ch} u \cos v - \varepsilon_2^0 (a_{21} \text{ch} u \sin v));$$

$$u_v^0 = \frac{\eta^2 l_0^2 2^{-2(i+1)} - \eta^{-1} d_0^2}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 v}} (\varepsilon_1^0 a_{21} \text{ch} u \cos v + \varepsilon_2^0 (a_{11} \text{ch} u \sin v)); \quad (6.11)$$

$$\beta_1^{**} \dots \beta_4^{**}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n,$$

$$u_\varphi^0 = 0.$$

Поле напружень у міжволоконному просторі представимо у вигляді суми однорідного поля взаємодії між волокнами і двох складових неоднорідної взаємодії, що розсіюються на еліпсоїдальних волокнах і убувають у міру віддалення від них. Перше розсіяне поле представлено у вигляді соленоїдального поля переміщень, що задовольняє рівнянню:

$$\text{div} \bar{u}^* = 0. \quad (6.12)$$

Компоненти тензора напружень (6.9) σ_u^* і σ_{uv}^* соленоїдального поля (6.12), що діють у міжволоконному просторі, визначимо з векторного рівняння [534]:

$$\bar{W}_u^* = \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\frac{1}{H_u} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial u} + \frac{1}{2} \bar{e}_u \times \text{rot} \bar{u}^* \right). \quad (6.13)$$

Для іншого, вихрового поля напружень, що виникає у міжволоконному просторі, поле переміщень будемо визначати через розв'язок рівняння Папковича-Нейбера у виді:

$$\bar{u}^{**} = \frac{(1 + \nu_m)}{E_m} [(3 - 4\nu_m) \bar{e}_1 B_1 - \text{grad}(B_1 x_1 + B_0)], \quad (6.14)$$

де $B_0, B_1, B_2 = B_3 = 0$ – функції Папковича-Нейбера, що визначаються через поліном функції Лежандра.

Компоненти вектора напружень (6.10) σ_u^{**} і σ_{uv}^{**} вихрового поля, що діють у міжволоконному просторі, визначимо через переміщення (6.14) з векторного рівняння:

$$\bar{W}^{**} = \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\bar{e}_u \frac{\nu_m}{1 - 2\nu_m} \text{div} \bar{u}^{**} + \bar{e}_u \text{grad} \bar{u}^{**} + \frac{1}{2} \bar{e}_u \times \text{rot} \bar{u}^{**} \right). \quad (6.15)$$

Розв'язуючи рівняння (6.10), (6.12), (6.15) визначимо компоненти

тензора напружень міжволоконного простору $\bar{T}_m$ як суму напруження однорідної взаємодії σ_u^0 і σ_{uv}^0 напружень, що відповідають соленоїдальному полю σ_u^* і σ_{uv}^* та напружень, що відповідають вихровому полю σ_u^{**} і σ_{uv}^{**} , у виді:

$$\sigma_u^M = \sigma_u^0 + \sigma_u^* + \sigma_u^{**}; \quad \sigma_{uv}^M = \sigma_{uv}^0 + \sigma_{uv}^* + \sigma_{uv}^{**}. \quad (6.16)$$

Відповідні їм компоненти вектора переміщення $\bar{u}^M$ представимо як суму компонентів вектора переміщення: у випадку однорідної взаємодії u_u^0 і u_v^0 , першого соленоїдального розсіяного поля u_u^* і u_v^* і другого вихрового поля u_u^{**} і u_v^{**} у виді:

$$u_u^M = u_u^0 + u_u^* + u_u^{**}; \quad u_v^M = u_v^0 + u_v^* + u_v^{**}. \quad (6.17)$$

Невідомі сталі α_1^e , α_2^e , α_1^0 , A , F , що входять у рівняння (6.16) і (6.17), визначаються з граничних умов, при яких починається розволокнення структури шкіри, що виражається в порушенні неперервності полів напружень і переміщень на границі еліпсоїдального волокна і міжволоконного простору у виді:

$$u_u^u = u_u^M; \quad u_v^e = u_v^M; \quad \sigma_u^e = \sigma_u^M; \quad \sigma_{uv}^e = \sigma_{uv}^M. \quad (6.18)$$

Задовольняючи граничні умови (6.18) на поверхні еліпсоїдального волокна ($u = u_0 = \text{const}$), об'єднаємо рівняння (6.8) і (6.10), (6.16) і (6.17) у систему. В результаті розв'язання системи рівнянь, отримаємо вираз для визначення невідомих сталих α_1^e , α_2^e , A , F через напруження однорідної взаємодії α_1^0 , що залишилося невідомим. Наприклад для A маємо:

$$A = a_1^0 \cdot f(E_e, E_m, \nu_e, \nu_m, \gamma_i, \beta_i), \quad (6.19)$$

де E_e, E_m, ν_e, ν_m – відповідно релаксаційний модуль і коефіцієнт Пуасона волокна і міжволоконного простору (в'язкопружні оператори); γ_i, β_i – функції, що визначаються залежністю розмірів і форми волокон від ступеня їх витягання η при даному напруженому стані волокнистого середовища.

Використовуючи теореми про еквівалентні стани і перше представлення потенційної енергії деформації при розволокненні структури U_0 , визначені напруження однорідної взаємодії α_1^0 через діюче середовище – технологічне напруження $\langle \sigma_1 \rangle$, що викликає розволокнення структури шкіри при розтягу у виді:

$$\alpha_1^0 = \frac{\langle \sigma_1 \rangle (l_0 - d_0 2^i)}{(l_0 - d_0 2^i) - \xi l_0 [(1 - 2\nu_m) A^* - (1 + \nu_m) F^*]}, \quad (6.20)$$

Задаючи ступінь розволокнення шкіри ξ , визначаємо значення найбільш раціональних напружень σ_u і σ_{uv} , переміщень u_u і u_v , що призводять до порушення неперервності полів напружень (6.18) на межі волокно–міжволоконний простір і сприяють орозволокненню структури при відомих фізико-механічних властивостях шкіри і заданому статистичному розподілу довжин $l_i = l_0 \cdot 2^{-i}$, ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$) та найбільш імовірнішим діаметром волокон d_0 . Визначивши значення необхідних напружень розволокнення, встановимо значення технологічних, найбільш раціональних деформацій $\langle \varepsilon_1 \rangle$, що приводять до розволокнення структури шкіри. Для цього скористаємося другим представленням потенційної енергії деформації при розволокненні у виді [543, 546]:

$$U_0 = \frac{\langle \sigma_1 \rangle^2}{2E} = \left(\frac{\eta^2 l_0^2 2^{-2(i+1)} - \eta^{-1} d_0^2}{4V^*} \right) \iint_{(S^*)} \frac{\sigma_u^0 u_u^M + \sigma_{uv}^0 u_v^M}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 v}} \text{sh } u_* \sin v \, dv d\varphi. \quad (6.21)$$

Підставляючи в рівняння (6.21) значення однорідних напружень σ_u^0 і σ_{uv}^0 з (6.10), значення переміщень $u_u^* = u_u^0$ і $u_v^* = u_v^0$ з (6.11), інтегруючи отриманий вираз за φ від 0 до 2π , і за v від 0 до π , використовуючи вираз для сталих A і F , записуючи у символічній формі для в'язкопружного середовища взаємозв'язок середніх напружень $\langle \sigma_{ik} \rangle$ і ефективних деформацій розволокнення $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$, отримаємо явний вираз для ефективної технологічної деформації, що, при відомих фізико-механічних властивостях шкіри E_e, E_m, ν_e, ν_m і необхідних геометричних характеристиках отриманих волокон l_0, d_0 , викликає мінімальні значення технологічних деформацій розтягу матеріалу $\langle \varepsilon_1 \rangle$, які необхідно створити в технологічному устаткуванні, щоб почався процес розволокнення структури шкіри:

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{\alpha_1^0 \{ (l_0 - d_0 2^i) - \xi l_0 [(1 - 2\nu_m) A^* - (1 + \nu_m) F^*] \} \cdot [1 - (1 + \nu_m) \xi A^{**} + (1 - \nu_m) F^{**}]}{(l_0 - d_0 2^i) E_m \{ 1 + \xi [(1 - 2\nu_m) A^* - (1 - \nu_m) F^*] \}}, \quad (6.22)$$

де A^{**} і F^{**} – сталі, що визначають рівень структурних напружень в залежності від розмірів і форми волокон, ступеня їх деформації при розволокненні η .

Визначення технологічних параметрів розволокнення структури шкіри шляхом двовісного деформування здійснено за запропонованою

моделлю для послідовного деформування структури шкіри в два етапи. На першому етапі шкіра розтягується до деформації, що визначається з рівняння (6.22), а потім, для фіксації зміненої структури шкіри, матеріал піддається деформації стискання.

Повторюючи вищевикладену процедуру розв'язання задачі, отримаємо явний вираз для ефективної технологічної деформації стиску матеріалу $\langle \varepsilon_2 \rangle$, які необхідно створити в технологічному устаткуванні, щоб почався процес розволокнення структури шкіри:

$$\langle \varepsilon_2 \rangle = \frac{\alpha_2^0}{(1 - \nu_{23})} \left\{ \frac{1 - \nu_m}{E_m} - \frac{\xi l_0 (1 + \nu_m)}{E_m (l_0 - d_0 2^i)} \left[B^{**} (\gamma_1^{**} - \gamma_2^{**}) + \frac{C^{**}}{2} (\gamma_4^{**} - \gamma_3^{**}) (\beta_4^{**} \gamma_2^{**} - \gamma_4^{**} \beta_2^{**}) \right] \right\}, \quad (6.23)$$

де ν_{23} – коефіцієнт Пуассона шкіри при стисненні в напрямку x_2 ; B^{**} і C^{**} – сталі, що мають структуру, яка відповідає виразам (3.116) і в яких функції $\gamma_{1...4}^*$ визначають залежність розмірів і форми волокон від ступеня витягування їх η .

При цьому встановлено, що у процесі попереднього витягування шкіри у напрямку осі x_1 , волокна орієнтуються в напрямку розтягу, в них формується трансверсально ізотропний тип анізотропії із площиною поперечної ізотропії $x_2 O x_3$ (рис. 6.5).

Для інтенсифікації процесу розволокнення структур и шкіри матеріал піддається послідовному деформуванню напруженнями розтягу і зсуву. Вплив зсувних напружень на пучки волокон приводить не тільки до їх взаємного зсуву, але і до повороту навколо осей пучків, що сприяє розриву з'єднань, які ще залишаються між окремими волокнами і пучками. Внаслідок впливу на матеріал комплексом напружень розтягу і зсуву структура шкіри ніби перетирається між бічними поверхнями профільованих валків. При цьому шкіряний матеріал з волокнисто-сітчастого перетворюється у структурований матеріал низької міцності, що складається практично з випрямлених пучків волокон, майже не з'єднаних між собою. Через те, що міцність структурованого матеріалу набагато менша міцності пучків волокон, процес розволокнення триває з меншими енерговитратами, швидше і з кращою якістю одержуваної волокнистої маси.

Використовуючи гіпотези і модель детермінованої волокнистої структури шкіри, ослабленої в результаті попереднього розтягу в напрямку осі x_1 , що піддається деформаціям поперечного зсуву під дією напружень $\alpha_{23}^0 \langle \sigma_{23} \rangle$, одержано значення ефективної технологічної

деформації зсуву $\langle \gamma_{23} \rangle$, яка викликає найбільш раціональне розволокнення попередньо розтягнутої структури шкіри:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_{23} \rangle = & \frac{\alpha_{23}^0 2(1+\nu_M)}{E_M(l_0 - d_0 2^j)} \{ E_\epsilon(1+\nu_M) + 2E_M(1-2\nu_\epsilon) + 2\xi[E_\epsilon(1-\nu_M) - E_M(1-2\nu_\epsilon)] \} \times \\ & \times \{ E_\epsilon[(1+\nu_M)\beta_1^{**} + 2(1-3\nu_M)\beta_3^{**}] - 4E_M(1-2\nu_\epsilon)\beta_4^{**} + \\ & + (1+\nu_M)(7-5\nu_M)[E_\epsilon(1+\nu_M)(\gamma_2^{**} - \gamma_1^{**}) + E_M(1+\nu_\epsilon)(\gamma_4^* - \gamma_3^*)] \}, \end{aligned} \quad (6.24)$$

Рівняння (6.24), дозволяє при відомих фізико-механічних властивостях шкіри (E_ϵ , ν_ϵ , E_M , ν_M) і необхідних показниках якості волокнистої маси (l_0 і d_0) встановити мінімальні значення технологічних деформацій зсуву, які створюються технологічним обладнанням при обробці попередньо розтягнутої шкіряної сировини, для того, щоб почався процес розволокнення структури шкіри.

Таким чином, розроблені теоретичні основи двохстадійного механізму розволокнення структури шкіри під дією напружень розтягування і утворенням ослабленої волокнистої структури з наступним руйнуванням міжволоконних зв'язків зсувними напруженнями.

6.3 Ефективні технології утилізації і переробки вторинних ресурсів шкіряно-взуттєвого виробництва

На основі запропонованої теорії розволокнення структури шкіри проведена розробка технологічного обладнання з врахуванням відомих фізико-механічних характеристик шкіряних відходів (E_ϵ , ν_ϵ , E_M , ν_M , σ_ϵ , ϵ_ϵ) і необхідних структурно-геометричних характеристиках одержуваних волокон (6.1), визначити мінімальні значення технологічних напружень і деформацій шкіряного матеріалу (6.20)-(6.22), щоб почався процес розволокнення [550, 552–554]. Як ефективні фізико-механічні характеристики оброблюваних матеріалів були вибрані значення динамічних в'язко-пружних модулів при розтягу і зсуву. З цією метою проведено комплекс технологічних досліджень для визначення конструктивних особливостей обладнання, що в подальшому використовувалось в технологіях утилізації і переробки шкіряних відходів. Насамперед були визначені динамічні модулі пружності шкір у напрямку повздовжньої і поперечної осей OX_1 і осі OX_3 (рис. 6.5), що збігаються з напрямками деформування, відповідно модулі E_1 і E_2 . Експерименти проводились методом резонансних згинальних коливань

зразків [552–556] на випробувальній установці. Модуль пружності в напрямку осі OX_2 (рис. 6.5), перпендикулярному площині полотна, тобто модуль E_2 , визначався з діаграми стиску пакета, що складається з набору вирубаних зразків шкіри діаметром 1 см. Динамічні модулі зсуву шкір визначалися на випробувальній установці [522] методом вільних крутильних коливань зразків навколо осей (рис. 6.5, б).

Коефіцієнт Пуассона ν_{13} визначався при розтягу прямокутних зразків шкір $l_0 = b_0 = 0,5...2,5$; $l_0 = (50...250) \cdot 10^{-3}$ м і шириною $b_0 = (50...250) \cdot 10^{-3}$ м на випробувальній установці. Поздовжні і поперечні деформації визначалися за зміною відстаней між реперними точками, нанесеними на зразок і виміряними за допомогою інструментального мікроскопа. Коефіцієнти Пуассона ν_{32} і ν_{12} визначалися при розтягу смугових зразків на мікроділатометрі японської фірми «Шимадзу» DL-10B.

Фізико-механічні характеристики колагенових волокон були вибрані значення релаксаційного модуля пружності $E_g = (300...400)$ МПа і коефіцієнта Пуассона $\nu_g = 0,43...0,45$ [550–557]. Ефективні фізико-механічні характеристики міжволоконного простору визначалися розрахунковим методом, виходячи із запропонованої моделі волокна і через розв'язок отриманих рівнянь [558] відносно компонентів E_m і ν_m . Проведені розрахунки показали, що отримані значення в'язкопружного модуля міжволоконного простору E_m для шкір різного способу дублення відрізняються один від одного більше, ніж у 2 рази і складають, МПа для шкіри: хромтанідного дублення для низу взуття 0,35, хромового і комбінованого дублення для верху взуття відповідно 0,28 і 0,17. При цьому виявилось, що коефіцієнт Пуассона міжволоконного простору цих шкір має практично однакове значення, що дорівнює 0,45.

Пусконаладжувальні випробування модернізованої валкової установки розволокнення структури шкіри [522] показали, що, вже після третього проходу шкіри через валковий пристрій, вона практично розділена на окремі фрагменти сіткою наскрізних тріщин. У результаті такої обробки зі шкіри неможливо вирізати зразки для випробування на розтяг і визначити ступінь ослаблення волокнистої структури. Одночасно визначався високочастотний в'язкопружний модуль методом звукових коливань [559] за допомогою поліноміальних резонаторів на базі виміру $b = 0,01$ м, та був установлюваний зв'язок між динамічним модулем пружності, міцністю і швидкістю звуку в ослабленому матеріалі. Високочастотний в'язкопружний модуль визначався з рівняння [522]:

$$E = c^2 \rho_k, \quad (6.25)$$

де ρ_k – густина шкіряного матеріалу, кг/м^3 ; c – швидкість звуку, м/с .

Визначені в'язкопружні характеристики шкір різних методів дублення у недеформованому стані наведені в табл. 6.17 [560]. Аналіз результатів, представлених у таблиці 6.17 свідчить про анізотропію властивостей шкіри ($E_1 \neq E_2 \neq E_3, G_{12} \neq G_{32}$).

Таблиця 6.17 – В'язкопружні характеристики різних шкір

Шкіра	Густина, кг/м^3	Модуль, МПа					V_{12}	V_{32}
		E_1	E_2	E_3	G_{12}	G_{32}		
для верху взуття								
хромового дублення	570	32,51	24,35	26,45	11,42	9,28	0,423	0,425
комбінованого дублення	720	29,93	22,25	26,11	10,51	9,15	0,424	0,426
для низу взуття								
хромтанідного дублення	580	34,08	24,72	24,85	11,90	8,66	0,432	0,434

Отримані значення високочастотних модулів пружності в середньому на (12–17) % вище за відповідні низькочастотні модулі, що добре узгоджується з загальними результатами і моделями теорії в'язкопружності. Це дає підстави використовувати значення високочастотного модуля в'язкопружності, визначеного за результатами виміру швидкості звуку, як ефективну механічну характеристику попереднього ступеня розволокнення структури шкіри. Для проведення ефективного розволокнення відходів шкіри необхідно, щоб значення технологічних напружень і деформацій шкіряного матеріалу, що створюються технологічним обладнанням, не перевищили значення межі міцності шкіри σ_g і деформації при розриві ε_g . Для визначення граничних характеристик матеріалу були проведені випробування на розтяг до розриву на машині «Instron-12D» із записом діаграм розтягу. Основні фізико-механічні властивості шкір хромового і комбінованого дублення для верху взуття і хромтанідного дублення для низу взуття наведені в табл. 6.18. Як видно з таблиці, розривні характеристики досліджуваних шкір суттєво залежать від технології виготовлення. На основі розробленої теорії з врахуванням комплексу граничних фізико-механічних характеристик шкіряних вторинних ресурсів шкіри була спроектована валкова установка [561-568] для їх розволокнення (рис. 6.6). Основними робочими органами установки є валковий пристрій 5, що отримує крутильний момент від двигуна 7 через черв'ячний редуктор 8 і ланцюгову передачу 10.

**Таблиця 6.18 – Фізико-механічні властивості шкір,
що підлягали розволокненню**

Шкіра дублення	Межа міцності, МПа	Видовження розривне, %
хромового	16,0	102,0
	15,0	105,0
комбінованого	13,0	74,0
	12,0	81,0
хромтанідного	23,0	46,0
	22,0	54,0

Примітка. В числівнику і знаменнику наведені середні значення, відповідно, для зразків поздовжньої і поперечної орієнтації

Пристрої 5 і 6 мають по дві стійки 11 і 12, на яких закріплені підшипникові опори нижніх та верхніх валків. Верхні валки можуть підніматися й опускатися за допомогою упорних болтів 13 для установки необхідного зазору між канавками верхніх валків і гребенями нижніх валків. На кожному валку виконано по 10 канавок і гребенів, які можуть входити один в одного, змінюючи ступінь обтиснення шкіри до 100 %.

Після встановлення необхідного зазору між канавками і гребенями кожна підшипникова опора закріплюється болтами. При необхідності валки можуть бути замінені на інші.

Ланцюги ланцюгових передач 4, 10 огинають зірочки валків з різних сторін, тому нижній і верхній обертаються назустріч один одному, що і потрібно для затягування шкіряних відходів у валки. Для забезпечення синхронного обертання валків без фрикції зірочки ланцюгової передачі 4 виконані однакових розмірів, хоча можуть бути замінені на інші, якщо необхідно забезпечити фрикцію одного валка щодо іншого.

Клиновий пас забезпечує передачу потужності $N = 1,33\text{--}2,20$ кВт. Після попереднього ослаблення структури шкіри, вона потрапляє під дію голкофрези 14, де остаточно розволокнюється. Голкофреза отримує крутільний момент від двигуна 15 через ланцюгову передачу 16.

Установка забезпечена електродвигуном 1 потужністю $N = 1,5$ кВт з номінальною частотою обертання вала $n = 3000$ об./хв., пасовою передачею 2 для створення крутільного моменту, черв'ячним редуктором 3 з передатковим числом $i_p = 34$, ланцюговою передачею 4 (ланцюг приводний роликовий типу ПР-12,7-1800-1 з кроком 12,7 мм і руйнівним навантаженням 18 кН), натяжною зірочкою 9.

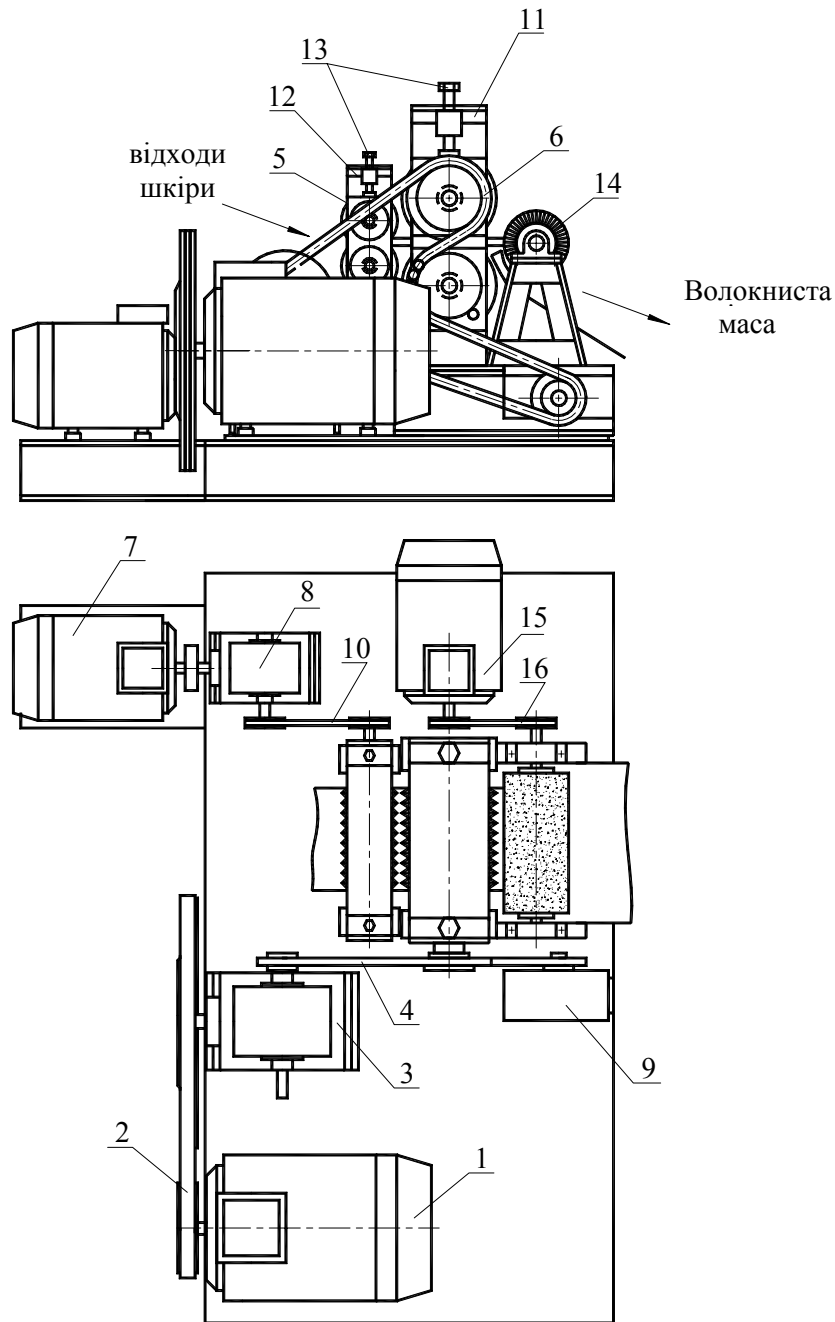


Рисунок 6.6 – **Схема установки для розволокнення шкіряних відходів**

Профіль і крок гребенів валків установки визначались відповідно з виразів (6.26) і (6.27):

$$\beta = \arcsin \left(\frac{1}{1 + \frac{\alpha_1^0 \left\{ (l_0 - d_0 2^i) - \left[-\xi l_0 [(1 - 2v_m) A^* - (1 + v_m) F^*] \right] \times \left[\frac{1 - (1 + v_m) \xi A^{**} + (1 - v_m) F^{**}}{(l_0 - d_0 2^i) E_m \{ 1 + \xi [(1 - 2v_m) A^* - (1 - v_m) F^*] \}} \right] \right\}}}{1} \right), \quad (6.26)$$

$$t \geq \sqrt{\frac{f_1 h_m^2 e^{2f_1 \arctg\left(\frac{1}{\operatorname{tg}(\beta/2)}\right)}}{\alpha_1^0 \left\{ (l_0 - d_0 2^i) - \xi U_0 [(1 - 2\nu_m) A^* - (1 + \nu_m) F^*] \right\} \cdot [1 - (1 + \nu_m) \xi A^{**} + (1 - \nu_m) F^{**}]} \cdot (6.27)}$$

$$(l_0 - d_0 2^i) E_m \{ 1 + \xi [(1 - 2\nu_m) A^* - (1 - \nu_m) F^*] \}$$

Приймаючи максимальний коефіцієнт тертя шкіряних матеріалів при роздавлюванні між поверхнями сталевих гребенів $f_1 = 0,3-0,8$, їх товщину $h = 1, 2, 3$ і 4 мм і відносну деформацію при розтягу $\langle \varepsilon_1 \rangle = 0,7; 0,8; \text{ і } 0,9$, отримаємо числові значення β , що виявилися рівними при $\langle \varepsilon_1 \rangle = 0,7$, $\beta = 72^\circ$; при $\langle \varepsilon_1 \rangle = 0,8$, $\beta = 67,5^\circ$ і при $\langle \varepsilon_1 \rangle = 0,9$, $\beta = 63,5^\circ$.

Прийнято кут профілю гребенів $\beta = 60^\circ$, що є необхідним при великих відносних деформаціях. Збільшення β сприяє зниженню споживаної потужності. Значення кроку гребенів при $\beta = 60^\circ$, визначені з (6.27), наведені в таблиці 6.19.

Таблиця 6.19 – Вибір кроку гребенів t , радіусу заокруглення вершин валків r та їх радіуса R залежно від товщини шкіри h , деформацій розтягу $\langle \varepsilon_1 \rangle$ і стиску $\langle \varepsilon_2 \rangle$

h , мм	1,0			2,0			3,0			4,0		
t , мм	3,75			7,5			11,25			15		
$\langle \varepsilon_1 \rangle$	0,7		0,9	0,7		0,9	0,7		0,9	0,7		0,9
r , мм	0,71		0,55	1,43		1,11	2,14		1,67	2,86		2,22
$\langle \varepsilon_2 \rangle$	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9
R , мм	8,3	9,5	10,7	16,6	19,0	21,3	24,9	28,5	32,0	33,2	37,2	42,7

Примітка. Прийнято крок $t = 13$ мм, висоту гребня $h_3 = 7,5$ мм

Оскільки неможливо практично виконати різні радіуси заокруглень вершин гребеня для різних товщин шкіри й обтиснень, то радіуси заокруглень виконані в діапазоні $1,5...2,0$ мм. Профіль гребенів показаний на рис. 6.7. З рисунка видно, що при протяганні шкіри товщиною h_H валками діаметрів $2R$ з обтисненням $\langle \varepsilon_2 \rangle$, валки захоплюють шкіру під кутом φ_0 . Мінімально допустимий радіус валків R , при якому ще відбувається процес захоплення шкіри, отримується при значення $\varphi_0 = \gamma$:

$$R = \frac{\langle \varepsilon_2 \rangle \cdot h_H}{2(1 - \cos \gamma)}. \quad (6.28)$$

Мінімальний радіус валків залежить від $\langle \varepsilon_2 \rangle$, h і f_1 . Значення радіуса валків при коефіцієнті тертя $f_1 = 0,4$ наведені в табл. 6.19 та

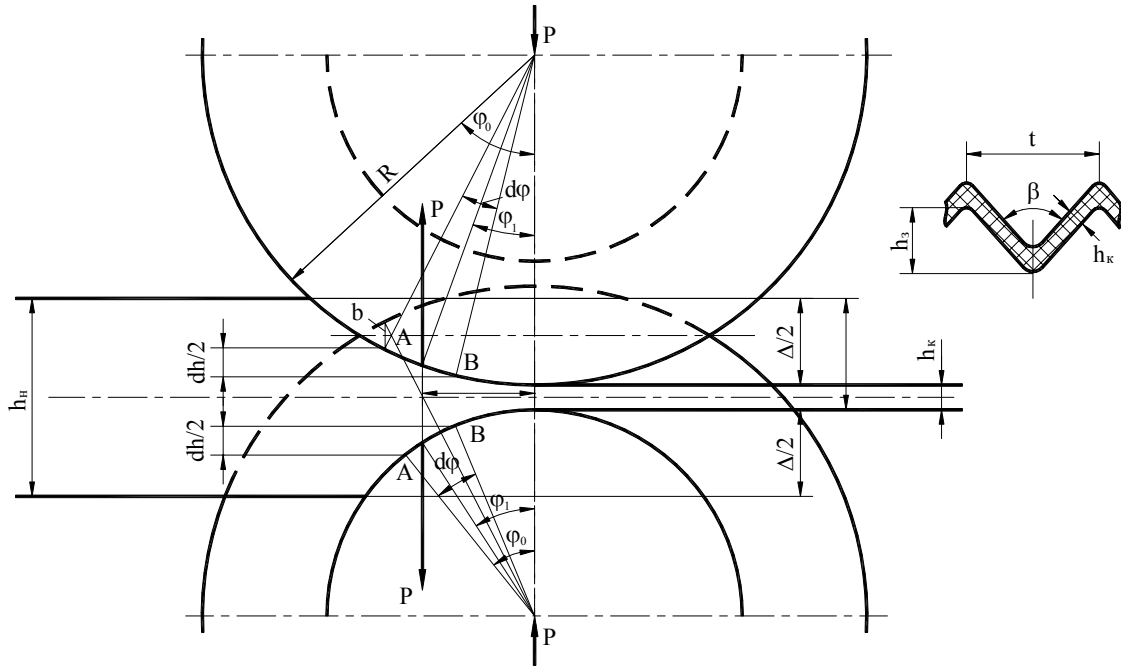


Рисунок 6.7 – Розрахункова схема деформування шкіряного матеріалу у прохідних валках

рис. 6.8. Необхідно замітити, що невимушене захоплення шкіри з обтисненням її по товщині $\langle \varepsilon_2 \rangle$ здійснюється за умови, якщо сила, що тягне, буде більшою від сили опору.

Для забезпечення надійного захоплення шкіри і протягання мокрої шкіри, у якої коефіцієнт тертя $f_1 < 0,4$, приймаємо зовнішній діаметр валка $D = 0,118$ м з 10 вершинами і впадинами, на вершинах гребенів яких нанесені рифлення під кутом 45° і глибиною до 0,5 мм.

Наведені залежності зміни міцності при розтягу зразків шкір (рис. 6.9), що пройшли одноразову обробку у валковій установці розволокнення структури, від рівня ефективної технологічної деформації розтягу-стиску $\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_2 \rangle$ при кутовій швидкості $v = 0,025$ м/с.

мають три явно помітні ділянки. Початкова ділянка довжиною 0-0,4 одиниць відносної деформації $\langle \varepsilon_2 \rangle / \varepsilon_g$ характеризується незначною втратою міцності шкір порівняно з початковим станом у середньому на 30, 15 і 13 % відповідно для шкір хромового, хромтанідного і комбінованого дублення. Відсутність великих, візуально помітних

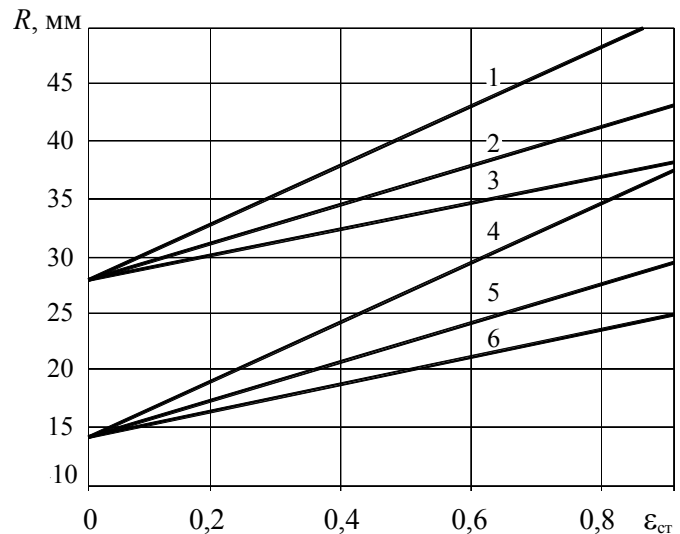


Рисунок 6.8 – Залежність радіуса валка від деформації стиску $\langle \varepsilon_2 \rangle$ шкіри

хромтанідного дублення товщиною h_n , мм: 4 (1, 4), 2,5 (2, 5), 1,75 (3, 6); $h_3 = 5$ мм (1-3) та 2,5 мм (4-6)

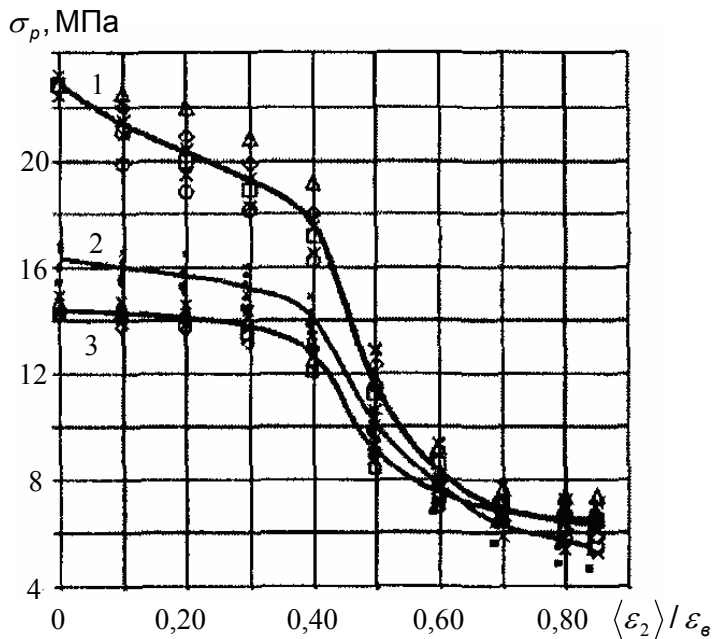


Рисунок 6.9 – Залежність межі міцності при розтягу шкіри дублення: хромтанідного (1), хромового (2), комбінованого (3)

хромтанідного дублення – більше, ніж у 2,8 рази і шкіра комбінованого дублення – понад 1,9 рази.

Третя, заключна ділянка кривої втрати міцності довжиною 0,6-0,85 одиниць відносної деформації $\langle \varepsilon_2 \rangle / \varepsilon_g$ характеризується стабілізацією процесу ослаблення волокнистої структури шкіри. Порівняно з вихідною міцністю, обробка шкір у зазначеному діапазоні ефективних деформацій призводить до зниження їх міцності більше, ніж у 3,0, 3,7 і 2,2 рази відповідно для шкіри хромового, хромтанідного і комбінованого дублення. В той же час міцність шкір у вказаному діапазоні порівняно з міцністю при $\langle \varepsilon_2 \rangle / \varepsilon_g = 0,6$ зменшується на 23, 35 і 14,8 % для шкіри хромових, хромтанідних і комбінованого дублення.

Отже, проведені дослідження показали, що найбільш раціональним діапазоном ефективних значень деформацій, у межах якого спостерігається найбільш істотне ослаблення волокнистої структури, є інтервал 0,7-0,85 від значення розривної деформації.

Дослідження впливу кутової швидкості валків на зміну міцності шкіри показало, що збільшення швидкості валків приводить до зростання продуктивності процесу розволокнення з одночасним збільшенням навантажень, що виникають у валковій установці, а також енергоспоживання. Найбільш раціональне рішення про вибір колової швидкості необхідно шукати, виходячи з компромісного розв'язання проблеми вибору між продуктивністю й енергоспоживанням.

Заклучний етап розволокнення шкіряних відходів здійснюється за

залишкових деформацій, дозволяє рекомендувати цей діапазон як найбільш раціональний при отриманні спеціальних демпфуючих виробів з попередньо ослаблених шкір.

Друга, проміжна ділянка кривої втрати міцності, довжиною 0,4...0,6 одиниць відносної деформації $\langle \varepsilon_2 \rangle / \varepsilon_g$, характеризується інтенсифікацією процесу розволокнення структури всіх досліджених шкір. Так, шкіра хромового дублення втратить міцність понад 2,1 рази в дослідженому діапазоні відносних деформацій $\langle \varepsilon_2 \rangle / \varepsilon_g$, шкіра

допомогою циліндричної голкофрези 14 (рис. 6.6), що обертається з постійною частотою $\omega_0 = 262 \text{ с}^{-1}$ ($n_0 = 2500 \text{ об./хв.}$), діаметром $D = 0,11 \text{ м.}$ При цих дослідженнях оцінювався вплив кількості проходів шкіряного матеріалу через валковий пристрій і швидкості подачі шкіри в зону розволокнення на структурно-статистичний розподіл отриманих волокон за довжиною.

Гістограми розподілу довжин волокон після одного циклу розволокнення в установці (рис. 6.10), усіх без винятку досліджених шкір, характеризуються лівосторонньою асиметрією із зсувом у бік коротковолокнистої ділянки. Після триразової обробки шкіри в установці отримуються переважно волокна довгої фракції (табл. 6.20). При цьому

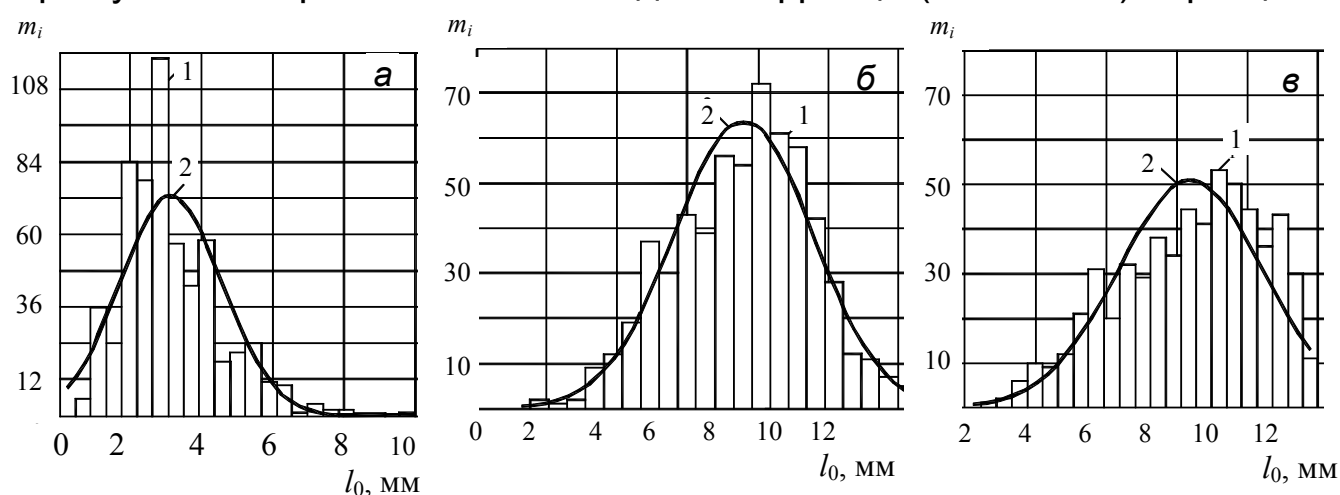


Рисунок 6.10 – Розподіл довжин волокон шкіри комбінованого дублення після: одного (а), трьох (б) і п'яти (в) проходів через установку; експериментальний (1) і для закону нормального розподілу (2)

гістограми і криві нормального розподілу волокон майже співпадають. Асиметрія емпіричних функцій розподілу майже відсутня. Після п'ятикратної обробки шкіряних матеріалів у валковій установці розволокнення маємо ще більше зміщення розмірів волокон у бік довговолокнистої фракції. Гістограми розподілу довжин волокон, при цьому режимі розволокнення, мають правобічну асиметрію з перевагою довговолокнистої фракції. Частота волокон довжиною понад $\bar{l}_0 > 10 \text{ мм}$ складає в середньому 25-30 %.

Таблиця 6.20 – Найбільш імовірні довжини шкіряних волокон

Шкіра дублення	Середня довжина волокон, мм, після циклу		
	1	2	3
хромового	5,6	7,4	8,2
хромтанідного	4,7	6,8	7,4
комбінованого	3,1	7,6	8,4

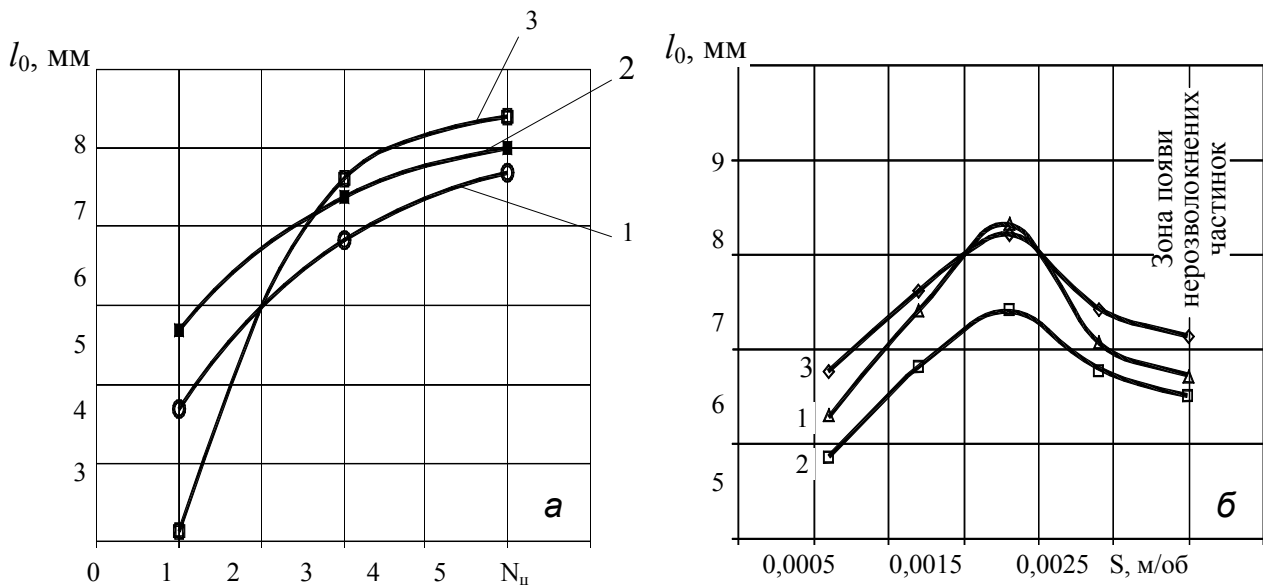


Рисунок 6.11 – Залежність довжини волокон від кількості циклів (а) і швидкості подачі шкіряного матеріалу (б): матеріал хромовий (1), хромтанидний (2), комбінований (3)

Залежності довжини волокон l_0 від кількості циклів N_u розволокнення (рис. 6.11, а) шкіряних відходів показують, що зростання найімовірнішого значення довжини волокон всього лише на 10 % спостерігається після п'ятициклової їх обробки порівняно з трицикловою. З рис. 6.11, а також видно, що подальша обробка шкір у валковій установці не приведе до істотного збільшення довжин отримуваних волокон. Компроміс, як видно, варто шукати на межі між кількістю циклів обробки, що збільшує вартість технологічної операції розволокнення структури відходів, і часткою довговолокнутої фракції, що визначає вартість майбутнього виробу з волокон. Зокрема, отримання устілкового картону можливе при перевазі коротковолокнистої фракції, а для цього досить одноциклової обробки шкіряних відходів у валковій установці розволокнення структури, що значно знижує енерго- і трудовитрати на отримання вторинного волокна.

Аналогічно було проведено дослідження впливу подачі S шкіряного матеріалу в зону голкофрезування (рис. 6.11 б). При цьому всі матеріали піддавалися триразовій попередній обробці у валковій установці безпосередньо перед їх голкофрезуванням. Для усіх без винятку кривих спостерігається екстремум, який відповідає подачі $S = 0,0018$ м/об. Так, в інтервалі подач $S = 0,0006-0,0018$ м/об. найімовірніша довжина волокна хромтанидних відходів збільшується з $5,85 \cdot 10^{-3}$ м до $7,4 \cdot 10^{-3}$ м, тобто більше, ніж на 26 %. Для відходів хромового і комбінованого дублення довжина волокна відповідно збільшується на 31 і 20 %. При цьому слід зазначити, що зі збільшенням величини подачі збільшується частка довговолокнутої фракції, у середньому, з 50 % при подачі $S = 0,0006$ м/об. до 62% при подачі $S = 0,0018$ м/об.

Розроблені ефективні технології утилізації розволокнених відходів шкіряних матеріалів з використанням волокон різної довжини у виробництві композиційних матеріалів: взуттєвого картону, підошов, будівельних та інших виробів. Згідно розробленим інженерно-технічним рішенням проблеми утилізації вторинних ресурсів шкіряно-взуттєвого виробництва передбачається використання розволокнених відходів у різних литтєвих, спінених та прес-композиціях [569-579].

В результаті проведених досліджень розроблена методика проектування обладнання для переробки відходів натуральної шкіри у волокна впроваджена на Запорізькому ПП Костянтинівський О. М. На основі дослідження впливу довжини і концентрації волокон на фізико-механічні властивості полімерних композицій розроблені технології виробництва шкіряного картону, які впроваджені у промисловість на підприємствах ЗАТ «Хелс» м. Луцьк, ПАТ «ВЗУТЕКС» м. Хмельницький.

Грищенко І. М., Гаркавенко С. С.

7 МЕТОДОЛОГІЯ МАРКЕТИНГУ, СТРУКТУРИ АСОРТИМЕНТУ ТА КОНКУРЕНТОЗДАТНОСТІ ВИРОБІВ ЗІ ШКІРИ

Взуттєва та шкіргалантерейна галузь легкої промисловості України в сучасних ринкових умовах перебувають під впливом тенденцій розвитку світового ринку виробів зі шкіри. Вступ України до СОТ зменшує бар'єри входу на український ринок фірм Європи і Азії. В умовах посилення конкуренції на ринку побутового, спеціального взуття та шкіргалантерейних виробів суттєво зростає роль комплексних стратегічних і тактичних рішень, що забезпечують високий рівень конкурентоспроможності фірм на внутрішньому та зовнішньому ринках [580-588]. В зв'язку з цим особливо важливу роль відіграє маркетинг сировини, шкіряних і хутрових матеріалів та виробів шкіряно-взуттєвої галузі з урахуванням стохастичних чинників зовнішнього середовища з точки зору ефективного розвитку шкіряно-взуттєвої галузі промисловості України.

Формування структури асортименту виробів взуттєвої та шкіргалантерейної галузі в сучасних ринкових умовах є одним із основних чинників вибору технологій їх виготовлення. Це вимагає врахування попиту [589-596] на вироби зі шкіри, їх кон'юнктури, споживчих переваг і передбачає використання сучасних методів досліджень прогнозування попиту.

7.1 Концептуальна модель формування структури асортименту взуття

В умовах сучасного ринку при дії багатьох стохастичних чинників авторами запропонована концептуальна модель формування асортименту (рис. 7.1), яка охоплює основні етапи цього процесу та визначає методологію вирішення завдань на кожному з них [597-600]. Аналіз зовнішніх стохастичних чинників, до яких віднесено зміну споживчих уподобань, асортиментну політику підприємства, сезонність і погодні умови дає змогу сформулювати певні теоретичні питання щодо формування асортименту. Аналіз асортименту за видами, стилями взуття, базовими конструкціями, формою носкової частини й висотою каблука проводиться на основі комплексного портфельного розгляду і завершується зіставленням результатів, одержаних різними методами.

Наступні два блоки матриці пов'язані з формуванням асортименту. Для вирішення цього завдання використовують трендові, теоретико-ігрові, оптимізаційні моделі й моделі коваріаційного та дисперсійного

аналізу. При цьому невід'ємною складовою є формування розмірного-повнотного асортименту.

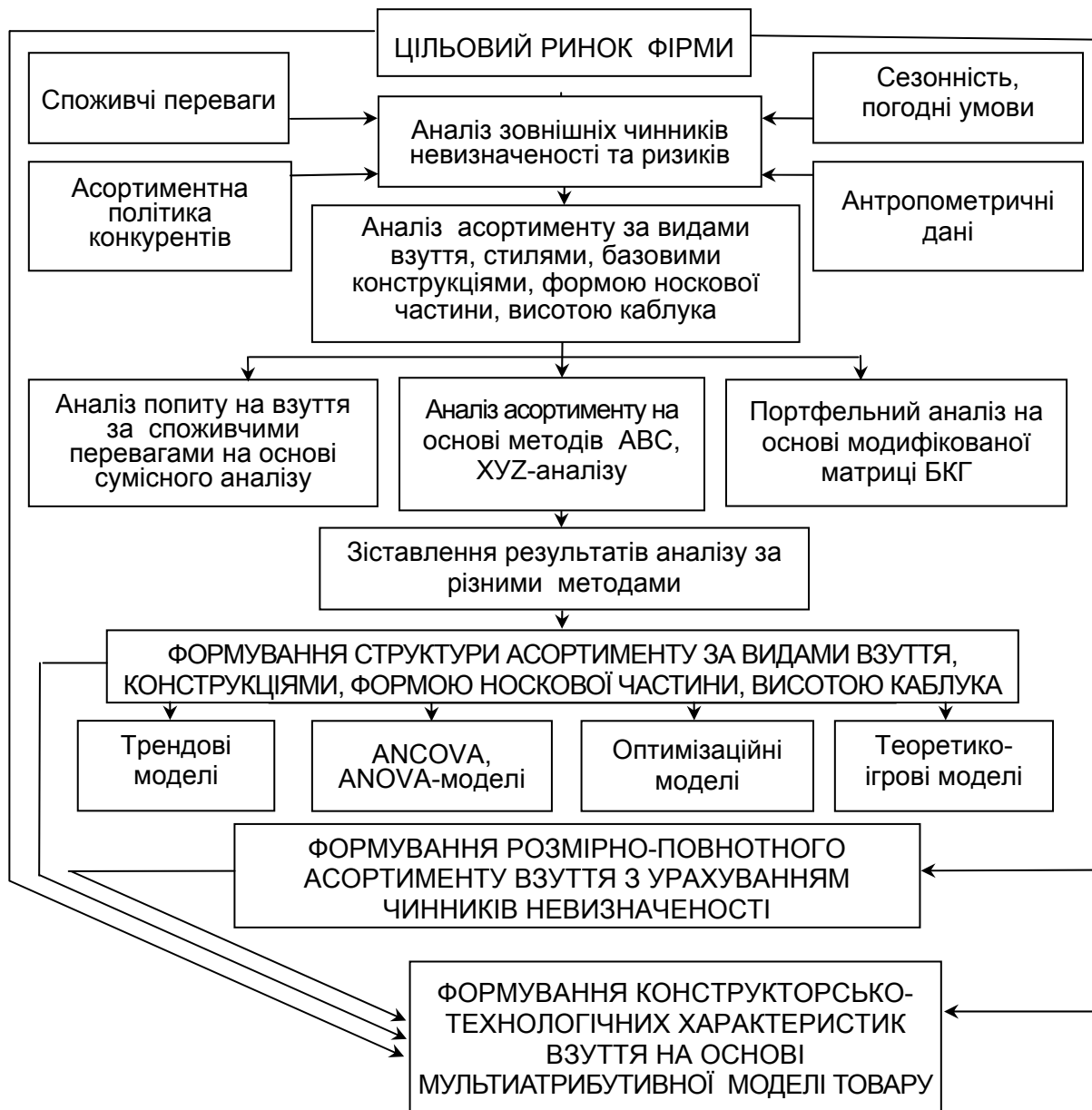


Рисунок 7.1 – Концептуальна модель формування структури асортименту взуття в умовах невизначеності зовнішніх чинників

Традиційний аналіз товарних ліній передбачає використання різноманітних джерел інформації та прийомів: оцінку сезонних коливань, побудову кривих життєвого циклу товару, матричний портфельний аналіз, стратегічне планування й аналіз позицій продуктів, вивчення поведінки конкурентів і лояльності споживачів. Застосування зазначених підходів до оцінки товарного асортименту має певні обмеження, спричинені одностороннім характером отриманих результатів, і визначає актуальність розроблення методики комплексного аналізу товарного портфелю фірми. Це дає можливість формувати його в максимальній відповідності потребам ринку та інтересам фірми. З цією метою

вирішено такі завдання: розроблено методику формування асортименту підприємства в умовах монополістичної конкуренції і дано рекомендації щодо коригування товарного асортименту на основі комплексного портфельного аналізу. В результаті проведених досліджень запропоновано метод формування асортименту (рис. 7.2), який передбачає комплексний аналіз товарного портфелю фірми на основі ABC-аналізу¹,



Рисунок 7.2 – Етапи формування товарного портфелю фірми

¹ Метод аналізу товарного портфелю, за допомогою якого можна класифікувати асортиментні

модифікованої матриці Бостонської консультативної групи (БКГ), оцінки ринкової сили торгової марки, маржинального аналізу та зіставлення результатів різних методів стратегічного аналізу [601-604].

Модифікована матриця БКГ є інструментом стратегічного аналізу, планування і контролю, який об'єднує найхарактерніші процедури динамічного, матричного та кластерного аналізу обсягів і темпів збуту товарних груп підприємства. Це дає змогу розробляти стратегії розвитку для кожної групи виробів у товарному портфелі фірми. Її можна застосовувати при умові диверсифікованої структури виробництва, здійснення господарської діяльності не менше трьох років і наявності необхідного масиву інформації для аналізу, відмови від виготовлення збиткової продукції або ж перерозподілу збитків на загальні накладні витрати і відсутності значної інфляції протягом аналізованого періоду. До переваг модифікованої матриці БКГ належить те, що вона базується виключно на внутрішній інформації, завжди є доступною, точною і достовірною; дає змогу оцінити ефективність прийнятих рішень, визначити позитивні й негативні тенденції розвитку для кожної групи продукту.

Використання запропонованої моделі обмежується такими чинниками: необхідністю диверсифікації виробництва; обов'язковою наявністю значного масиву інформації для аналізу; впливом зовнішніх факторів, ринкових тенденцій; абстрагованістю лінійного тренду від випадкових коливань; складністю виокремлення груп продуктів із загального асортименту підприємства.

Застосування моделі передбачає аналіз вхідних даних щодо обсягів збуту продукції у грошовому виразі за кілька періодів; щодо питомої ваги групи продукту в загальному обсязі збуту і питомої ваги групи продукту в темпі зміни обсягів збуту підприємства (за лінійним трендом). Відповідно до ABC-аналізу і завдань технологічної підготовки виробництва пріоритетною метою є визначення структури асортименту згідно з конструкторсько-технологічними характеристиками виробів зі шкіри. Перевагами цього методу можна вважати простоту практичного застосування процедури стратегічного аналізу; можливість оптимізації витрат на основі виокремлення пріоритетних асортиментних груп і визначення найважливіших позицій у вибірці; забезпечення максимальної віддачі компанії шляхом вкладання ресурсів у вибрані позиції; можливість розроблення кількох варіантів базових рішень. До недоліків цього методу стратегічного аналізу слід віднести неоднозначність приналежності товару до тієї чи іншої групи; неможливість врахувати особливості попиту, такі як сезонність, мода, життєвий цикл виробів.

Зазначений метод стратегічного аналізу базується на загальних даних щодо обсягу збуту продукції та питомої ваги групи продукту в загальному обсязі збуту. Метод аналізу товарного портфелю, що базується на оцінюванні ринкової сили торгової марки, дає змогу визначити рівень ціни як чинника конкурентоспроможності товару з урахуванням прихильності споживачів до торгової марки, що є характерною особливістю ринків взуття та шкіргалантерейних виробів.

В результаті проведеного дослідження запропоновано методику формування асортименту, яка передбачає комплексний аналіз товарного портфелю фірми на основі методів ABC, модифікованої матриці БКГ, оцінки ринкової сили торгової марки і маржинального аналізу та зіставлення їх результатів. Логічну модель формування асортименту за результатами комплексного стратегічного аналізу наведено на рис. 7.3.

Стратегічними альтернативами для товарів групи В є: підтримання конкурентних переваг – для стратегічних бізнес-одиниць (СБО) «S» та інтенсифікація зусиль (BUILD) – для «Q». Товари групи В займають проміжну позицію в товарному портфелі і для них найважче визначитися зі стратегічними альтернативами. Прийняття рішень щодо цієї групи потребує ретельного вивчення динаміки питомої ваги товарів групи В. Аналогічно ухвалюються рішення щодо цін: якщо попит на товари групи В гнучкий, то доцільно буде скоригувати ціни на основі розрахунку коефіцієнта ринкової сили торгової марки. Аналіз показав, що ринкова сила торгових марок товарів групи А вища порівняно з торговими марками товарів групи В.

Група С – товари, які приносять фірмі найменший прибуток, але налічують найбільше асортиментних позицій. Дуже часто товари цієї групи – це елітні або престижні товари, не розраховані на масового споживача. Необхідно розвивати цю товарну групи, в протилежному випадку – вилучити її з асортименту. Слід зазначити, що в сучасному конкурентному середовищі наявність у підприємства широкого вибору товарів збільшує кількість покупців. За допомогою наведеної логічної моделі можна ухвалювати стратегічні рішення щодо товарного асортименту виробів зі шкіри залежно від позицій асортиментних груп у товарному портфелі підприємства. Визначений на основі наведених методів аналізу асортимент потребує подальшої деталізації з метою урахування стохастичних чинників зовнішнього середовища, від яких залежить формування попиту на товари підприємства. Запропонований підхід до формування асортименту виробів має універсальний характер і в умовах монополістичної конкуренції може бути використаний на взуттєвих та шкіргалантерейних підприємствах.

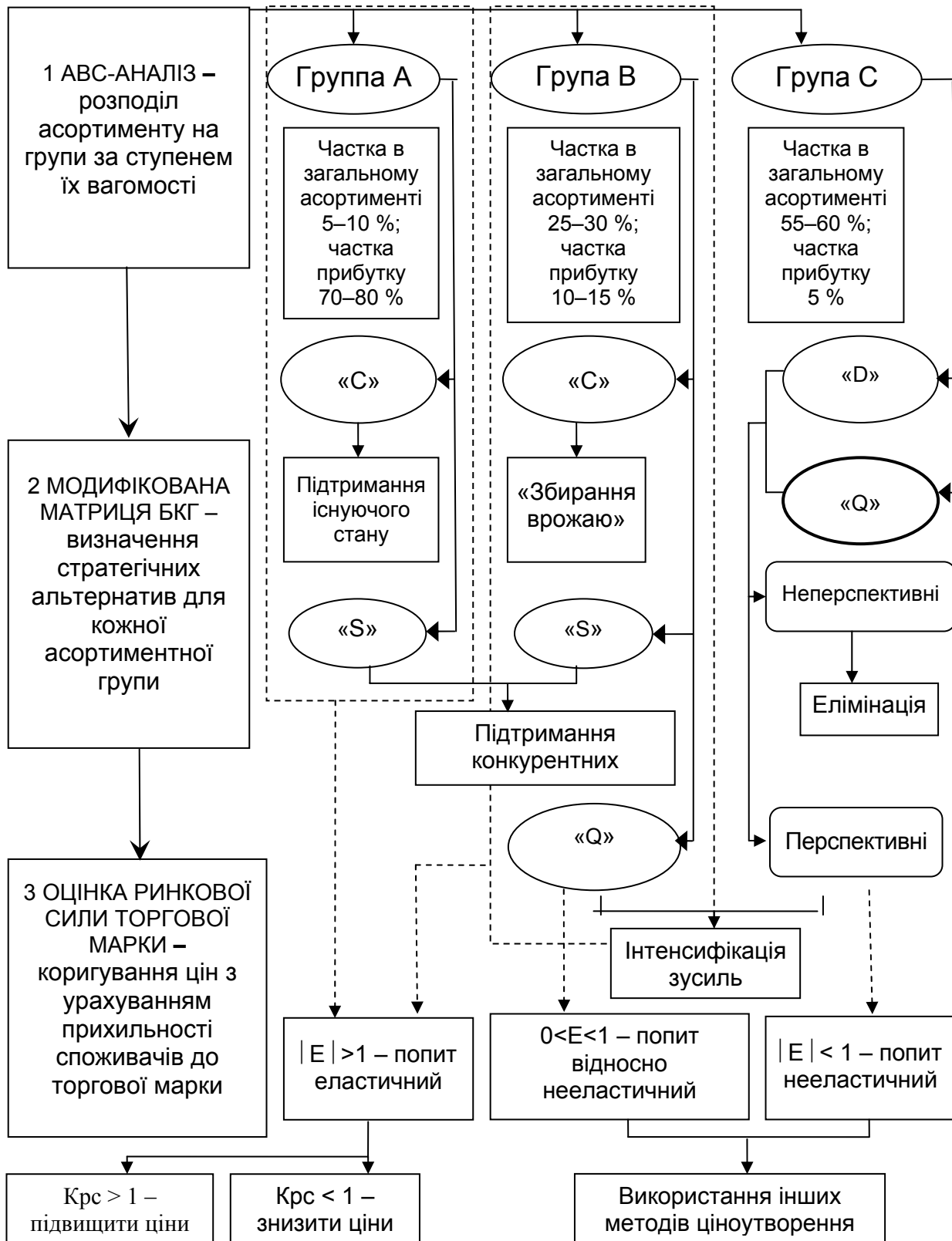


Рисунок 7.3 – Логічна модель формування асортименту на основі комплексного портфельного аналізу

Застосування моделі дає змогу врахувати ринкову позицію торгової марки, що визначається певними показниками еластичності попиту,

результати реалізованого попиту, ідентифікувати асортиментні групи в контексті ABC-аналізу і скоригувати ціни на вироби, а також визначити максимальний рівень витрат, пов'язаних із забезпеченням споживчих властивостей виробів на етапі технологічної підготовки виробництва, зокрема з розробленням ресурсозберігаючих, маловідходних та екологічно орієнтованих технологій виробництва.

7.2. Формування асортименту за конструктивними характеристиками взуття

Техніко-технологічні та економічні складові процесу підготовки виробництва [605-608] залежать від системи якісних та кількісних показників. З огляду на це математична модель формування асортименту за видами взуття, як основа розробки виробничої програми, має враховувати стохастичні чинники. Це потрібно ще й тому, що планування сезонного асортименту здійснюється на незначний інтервал часу: зимовий сезон охоплює п'ять місяців від жовтня до лютого, а весняно-літній – від березня до вересня. Водночас для отримання коректних прогнозних оцінок період планування має перевищувати вхідні дані щодо незалежної змінної у п'ять-шість разів, що не відповідає реальним умовам і суттєво обмежує можливість використання класичних підходів до формалізації процедури планування асортименту виробів зі шкіри. Тому для кількісної оцінки зв'язку необхідно збільшити сукупність інформації за рахунок об'єднання груп просторової та часової інформації, оскільки масив може включати кілька різних груп даних. Така інформація, по суті, є лонгітудною. Математична модель зв'язку, отримана на основі лонгітудної інформації, передбачає також використання фіктивних змінних².

Виходячи з характеристики чинників зовнішнього середовища, більшість із яких є стохастичними, неконтрольованими підприємством, для вирішення завдань планування асортименту виробів зі шкіри доцільно використати математичні моделі з фіктивними змінними, що вимагає вдосконалення методології формування асортименту, прийнятої у взуттєвій галузі. Такі чинники суттєво впливають на поведінку споживачів різних категорій товарів, зокрема взуття та

² Це певним чином сконструйовані змінні, які описують якісні ознаки; описуються змінні в таких параметрах, як коливання в часі (сезонність) чи в просторі й вносяться замість інших реальних змінних. До фіктивних змінних можна віднести: зміну вподобань споживачів під впливом нових трендів моди; міграцію населення з сільської місцевості; інфляційні очікування; наслідки економічної кризи; вплив різних складових соціуму.

шкіргалантерейних виробів. Просторові зрушення можна спостерігати для різних регіонів вітчизняного й міжнародних ринків. У процес оцінювання можуть також входити такі соціально-демографічні характеристики, як стать, сімейний стан, належність до певних соціальних груп.

Залежно від переліку чинників, які впливають на попит, для формування асортименту на основі прогнозних оцінок попиту можна використовувати три типи моделей з фіктивними змінними – ANOVA³, ANCOVA⁴, LPM⁵ (рис. 7.4). Слід зазначити, що коли залежна змінна не



Рисунок 7.4 – Напрями використання ANCOVA- та ANOVA-моделей у процесі формування структури асортименту взуття

³ Це моделі дисперсійного аналізу, які містять у правій частині лише фіктивні змінні. При цьому якщо між різними якісними ознаками існує зв'язок, фіктивні змінні, що їх представляють у моделі, також будуть взаємопов'язані.

⁴ Це моделі коваріаційного аналізу, в яких можна застосовувати як фіктивні, так і кількісні реальні змінні.

⁵ Лінійна ймовірнісна модель, у якій залежна змінна фіктивна, а реальні змінні можуть бути якісними чи кількісними.

вимірюється кількісно, а є якісним показником і характеризує соціально-демографічні, психографічні, поведінкові ознаки чи інші зовнішні стохастичні чинники, залежна змінна є фіктивною і може набувати лише двох значень – 0 чи 1.

З аналізу сутності ANOVA- й ANCOVA-моделей можна зробити висновок про доцільність використання цих математичних моделей з фіктивними змінними для вирішення завдань формування структури асортименту в умовах невизначеності зовнішніх чинників.

ANCOVA-моделі можна застосовувати для формування асортименту на основі дослідження попиту з урахуванням сезонних коливань залежно від кількісних ознак – ціни, доходу тощо.

На ринку виробів зі шкіри, попит на які перебуває під впливом стохастичних чинників [609-612], що за певних умов описуються тільки як фіктивні змінні, особливого значення набуває використання ANOVA-моделей. Вони допомагають сформувати асортимент на основі аналізу попиту з урахуванням психографічних ознак: соціально-демографічних – стать, соціальний статус; ставлення до моди, яке передбачає виокремлення різних сегментів споживачів – новаторів, помірних, консерваторів.

Для побудови математичних моделей з фіктивними змінними в процесі передпроектних досліджень слід визначити характеристики кожного сегмента споживачів, які розглядаються як цільовий ринок підприємства, та ідентифікувати змінні, що впливають на попит [591]. Якщо всі залежні змінні є фіктивними, будується ANOVA-модель, за рівнянням:

$$Y = \sum_{\gamma}^h \beta_{\gamma} X_{\gamma} + u, \quad (7.1)$$

де Y – вектор попиту на взуття, пар; γ – індекс, що характеризує сегмент споживачів, $\gamma = (\overline{1, h})$; β_{γ} – параметри моделі при фіктивних змінних, що характеризують типологію споживачів; X_{γ} – фіктивні змінні, що враховують типологію споживачів в ANOVA-моделі; u – вектор стохастичної складової, який акумулює вплив випадкових чинників.

Якщо сегментування ринку за групами споживачів здійснено з використанням двох ознак – ставлення до моди й соціального статусу, при цьому за першою ознакою виокремлено три групи споживачів, а за другою – дві групи, в такому разі ідентифікуються шість сегментів, які визначають поведінку споживачів на ринку. При цьому математична модель формування асортименту матиме такий вид:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_6 X_6 + u, \quad (7.2)$$

де $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_6$ – коефіцієнти, що коригують вільний член рівняння і враховують ефекти, зумовлені ставленням споживачів до моди та їхнім соціальним статусом; $X_1, X_2, \dots, X_6$ – фіктивні змінні, які враховують неоднаковий попит різних сегментів споживачів.

Математичне сподівання попиту залежить від співвідношення ознак, дотичних до ставлення до моди і соціального статусу:

$$\begin{aligned} M(Y/I, I) &= \beta_1; \\ M(Y/I, II) &= \beta_1 + \beta_4; \\ M(Y/II, I) &= \beta_1 + \beta_2; \\ M(Y/II, II) &= \beta_1 + \beta_2 + \beta_4 + \beta_5; \\ M(Y/III, I) &= \beta_1 + \beta_3; \\ M(Y/III, II) &= \beta_1 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_6, \end{aligned} \quad (7.3)$$

де $M(Y/I, I)$, $M(Y/I, II)$ – математичне сподівання попиту в сегменті новаторів першої та другої соціальної груп, відповідно; $M(Y/II, I)$, $M(Y/II, II)$ – математичне сподівання попиту в сегменті споживачів із помірним ставленням до моди; $M(Y/III, I)$, $M(Y/III, II)$ – математичне сподівання попиту консерваторів першої та другої соціальної груп, відповідно.

Наведена модель дає змогу врахувати взаємний вплив фіктивних змінних – ефект, зумовлений соціальним статусом. Для першого типу споживачів «новаторів» різний ефект вимірюється величиною β_4 , для другого типу «помірних» – $\beta_4 + \beta_5$, для третього «консерваторів» – $\beta_4 + \beta_6$. Різниця між другим і третім типами вимірюється величиною β_2 , третім і першим – β_3 , а між третім і другим – величиною $\beta_3 - \beta_2$. Для представників іншої соціальної групи ці відмінності такі: $\beta_2 + \beta_5$, $\beta_3 + \beta_6$, $\beta_3 + \beta_6 - \beta_2 - \beta_5$.

ANCOVA-моделі, як зазначалося вище, дають змогу визначити попит на взуття з урахуванням не тільки фіктивних, а й квантифікативних змінних. При цьому можна застосувати одну чи кілька як фіктивних, так і реальних змінних. Тоді математична модель прогнозування попиту матиме такий загальний вид:

$$Y = a_0 + \sum_j^s b_j D_j + a_1 X + u, \quad (7.4)$$

де a_0 – вільний член рівняння; j – номер асортиментної групи, $j = (\overline{1, s})$; b_j – параметри моделі при фіктивній змінній; D_j – фіктивні змінні, що

враховують структуру асортименту взуття; a_1 – коефіцієнт при реальній змінній; X – вектор реальної змінної.

За допомогою наведеної моделі з урахуванням стохастичних чинників можна прогнозувати попит на різні асортиментні групи взуття, залежно від ціни. При цьому структура асортименту може враховувати кількість видів взуття, на виробництві якого спеціалізується підприємство, а також стильові рішення по кожному виду з огляду на споживчі переваги цільового ринку. Ідентифікувати асортиментні групи слід неодмінно з урахуванням принципової для конструкторської і технологічної підготовки ознаки – фасону колодки, вибір якого безпосередньо залежить від попиту на взуття певного стилю і є найвитратнішою складовою конструкторсько-технологічної підготовки виробництва. Стильові рішення щодо дизайну, які визначаються конструкцією верху взуття, під час формування структури асортименту на даному етапі не деталізуються, оскільки коригування асортименту на рівні базової моделі, з точки зору економічної складової, має менший ризик, аніж заміна колодки певного фасону.

На нашу думку, математичні моделі доцільно застосувати для кожного сезону окремо. Кількість періодів, за якими аналізується попит, дорівнює числу місяців осінньо-зимового сезону. При цьому варто застосовувати різні моделі для прогнозування попиту на взуття осінньо-зимового асортименту за умови теплої чи холодної зими. Доцільність такого підходу визначається тим, що, з одного боку, обігові кошти підприємства формуються переважно за рахунок реалізації взуття осінньо-зимового асортименту, а з іншого – попит на взуття сезонного асортименту значною мірою залежить від зовнішньої температури, зміщуючись протягом холодного сезону в напрямі збільшення продажу чобіт з утепленою підкладкою, а за умови теплішої зими – черевиків.

Отже, виробнича програма підприємства має бути сформована на основі ANCOVA-моделі з урахуванням загального попиту на взуття певного виду з виокремленням вхідних даних за видом і стилем взуття. Якщо реальна змінна одна (найчастіше це ціна), а кількість асортиментних груп дорівнює шести, математичну модель можна описати таким рівнянням:

$$Y = a_0 + b_1 D_1 + b_2 D_2 + b_3 D_3 + b_4 D_4 + b_5 D_5 + a_1 X + u, \quad (7.5)$$

де X – вектор ціни на взуття. Якщо за результатами дослідження визначено, що на попит впливає кілька реальних змінних, ANCOVA-модель матиме вид:

$$Y = a_0 + \sum_j^s b_j D_j + \sum_k^n a_k X_k + u, \quad (7.6)$$

де k – номер змінної, $k = (\overline{1, n})$; a_k – параметри моделі при змінній; X_k – вектори кількісних показників, що застосовуються як змінні моделі.

Якщо на коливання попиту впливає кілька фіктивних і реальних ознак, в ANCOVA-модель вводять фіктивні змінні щодо кожної ознаки. При цьому попит можна спрогнозувати окремо на кожний період (сезон, місяць тощо) з урахуванням особливостей різних сегментів споживачів. У загальному вигляді математична модель описується рівнянням:

$$Y = a_0 + \sum_i^n \alpha_i Q_i + \sum_\gamma^h \beta_\gamma S_\gamma + \sum_k^n a_k X_k + u, \quad (7.7)$$

де α_i – параметри моделі при фіктивних змінних, що характеризують коливання попиту залежно від сезону; Q_i – фіктивні змінні, що відображають сезонні коливання; S_γ – фіктивні змінні в ANCOVA-моделі, які визначаються коливанням попиту для різних типів споживачів.

ANCOVA-модель прогнозування попиту з n реальними змінними, окремо по кожному з чотирьох кварталів, з урахуванням особливостей трьох сегментів, визначених на основі типів споживачів, має такий математичний вираз:

$$Y = a_0 + \alpha_2 Q_2 + \alpha_3 Q_3 + \alpha_4 Q_4 + \beta_2 S_2 + \beta_3 S_3 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n + u,$$

де β_2 і β_3 – коефіцієнти, що відображають різницю в моделюванні споживання для кожного з двох сегментів споживачів порівняно з першим сегментом; Q_2 , Q_3 , Q_4 – коефіцієнти, що визначають різницю у попиті в кожному наступному кварталі порівняно з першим кварталом.

Для місяця сезону $i = 2, 3, 4$, $Q_i = 1$; в інших випадках $Q_i = 0$. Для сегмента споживачів $\gamma = 2, 3$; $S_\gamma = 1$; в інших випадках $S_\gamma = 0$.

Для оцінювання вільного члена рівняння в математичну модель треба включити по одній фіктивній змінній з кожної групи. Це досягається за рахунок іншої інтерпретації коефіцієнтів α і β . Якщо спостереження стосуються попиту представників першого сегмента в першому місяці сезону, то всі фіктивні змінні дорівнюють нулю і вільний член дорівнює α_1 . Для того ж сегмента споживачів, але для другого місяця сезону вільний член дорівнює $\alpha_1 + \alpha_2$, а для третього сегмента в третьому кварталі він дорівнює $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_3$ і т. д. Відмінність другого і четвертого місяців сезону характеризує різниця $\alpha_4 - \alpha_2$, а відмінність різних сегментів споживачів, наприклад третього й другого, – різниця $\beta_3 - \beta_2$. Використання математичних моделей дає змогу на

основі відповідних фактичних даних прогнозувати попит на різні асортиментні групи з урахуванням факторів зовнішнього середовища.

Отже, в результаті проведених досліджень проаналізовано стохастичні чинники впливу на попит споживачів; визначено типи й напрями застосування моделей з фіктивними змінними, які можна використовувати в процесі формування асортименту виробів зі шкіри; встановлено загальний вигляд ANOVA- і ANCOVA-моделей з урахуванням фіктивних та квантифікативних змінних для вивчення стохастичних чинників зовнішнього середовища.

Подальші дослідження щодо формування асортименту виробів зі шкіри вимагали досягнення наступних цілей:

- перевірку гіпотези відносно того, що побудована математична модель без урахування структури попиту між асортиментними групами взуття не дає змоги достовірно виміряти зв'язок між цими показниками;
- перевірку на основі F -критеріїв можливості використання моделей, розрахованих на основі окремих асортиментних груп з фіктивними змінними, які б адекватно представляли структуру попиту;
- побудову математичної моделі прогнозування попиту, на основі інформації, що містить лонгітюдні дані, сформовані з використанням структурного чинника (часового періоду), за умови холодної і теплої зими, що враховує перерозподіл попиту в межах окремих асортиментних груп, спричиненого погодними умовами.

Якщо розглядається осінньо-зимовий асортимент взуттєвої фірми, представлений вісьмома асортиментними групами товару⁶, то така математична модель містить сім фіктивних змінних. ANCOVA-модель має такий вид:

$$Y = a_0 + b_1 D_1 + b_2 D_2 + b_3 D_3 + b_4 D_4 + b_5 D_5 + b_6 D_6 + b_7 D_7 + a_1 X + u, \quad (7.8)$$

де X – вектор ціни на взуття, грн.

Матрична форма моделі має вид: $\hat{Y} = D\hat{B} + X\hat{A}$.

Кожну асортиментну групу представлено даними щодо попиту за п'ять місяців осінньо-зимового сезону⁷, а модель попиту для підприємства побудовано на основі інформації, що містить 40 лонгітюдних даних, сформованих на основі структурного чинника – часового періоду. Модель побудовано з фіктивними й комбінованими змінними, що характеризують зв'язок фіктивних змінних із реальною змінною: $\hat{A} = (DX)\hat{B} + X\hat{A}$, де $\hat{B}$ – вектор оцінок параметрів моделі, які відповідають певним фіктивним змінним; $\hat{A}$ – вектор оцінок параметрів

⁶ Туфлі, черевики, чоботи (туфлі стилю «Casual» та класичного стилю).

⁷ Жовтень–лютий.

моделі реальних змінних. Матриця (DX) містить окремо матрицю фіктивних змінних D для їх зв'язку із реальною змінною, а матриця реальних змінних X уможливорює використання в одній моделі фіктивних змінних в адитивній і мультиплікативній формах.

Доведено, що побудована без урахування структури попиту математична модель не дає змоги достовірно виміряти зв'язки між асортиментними групами взуття. На основі визначених F -критеріїв показано також, що моделі, розраховані на основі окремих асортиментних груп з використанням фіктивних змінних, не можуть адекватно представляти структуру попиту. Тому на наступному етапі досліджень попит на всі асортиментні групи взуття з урахуванням часового періоду представлено як лонгітюдні дані в загальній сукупності спостережень. Це дає змогу, завдяки внесенню до математичної моделі фіктивних змінних, побудувати моделі попиту для кожної структурної групи стилю «Casual» і класичного стилю, відповідно: для напівчеревикив – $\hat{Y}_1, \hat{Y}_2$; черевикив – $\hat{Y}_3, \hat{Y}_4$; чобіт – $\hat{Y}_5, \hat{Y}_6$; туфель – $\hat{Y}_7, \hat{Y}_8$. Динаміка попиту на взуття окремих асортиментних груп за умови холодної зими за фактичними й розрахунковими значеннями для конкретного підприємства описується рівняннями: $\hat{Y}_1 = 15406,3 - 28,12X_1$; $\hat{Y}_2 = 16306,43 - 28,12X_2$ і т. д.

Тенденція зміни попиту на певні види взуття осінньо-зимового асортименту великою мірою пов'язана з погодними умовами, що пояснює перерозподіл попиту в межах асортиментних груп – чобіт і черевики, а також частково напівчеревикив (рис. 7.5 і 7.6).

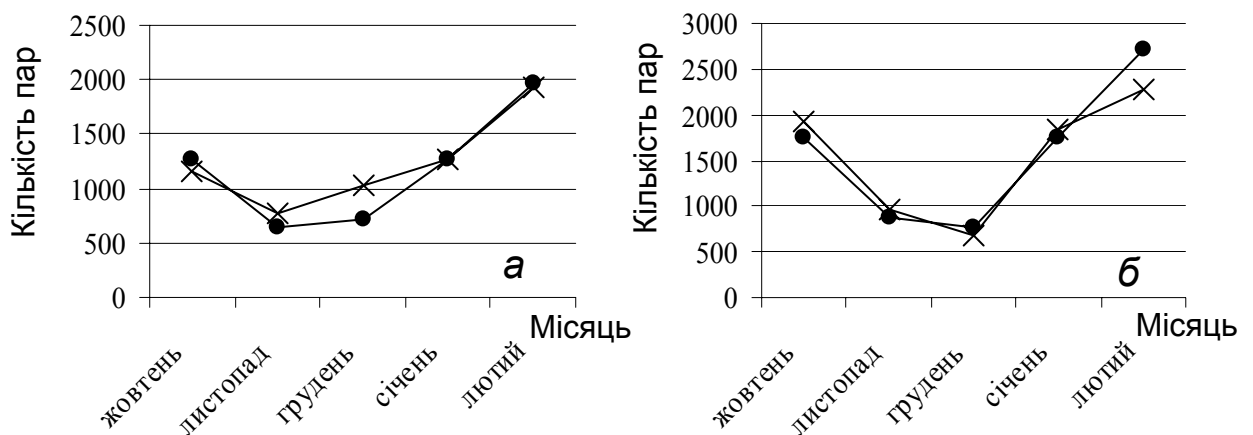


Рисунок 7.5 – Динаміка попиту на жіночі напівчеревики: за попитом (•) і модельним прогнозом (×) стилю «Casual» (а) та класичного стилю (б) в період осінньо-зимового сезону

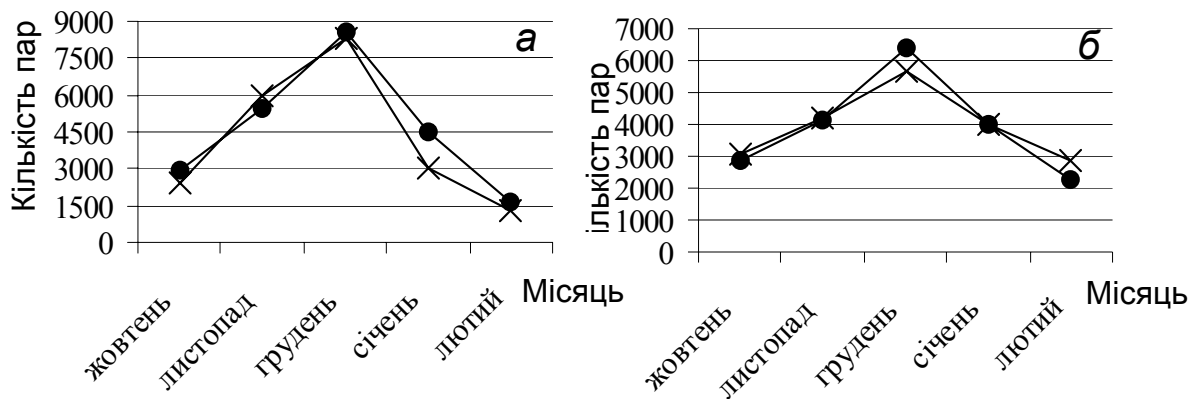


Рисунок 7.6 – Динаміка попиту на жіночі чоботи:

за попитом (•) і модельним прогнозом (×) стилю «Casual» (а)

та класичного стилю (б) в період осінньо-зимового сезону

При визначенні коефіцієнтів рівнянь за окремими асортиментними групами можуть виникнути дві типові ситуації:

- еластичність попиту однакова для різних асортиментних груп і різних видів взуття та характерна для взуттєвих фірм, у яких диференціація цін у межах товарного асортименту незначна;
- значення коефіцієнтів еластичності за ціною для окремих асортиментних груп різні.

Запропоновані методи формування асортименту впроваджено на підприємствах взуттєвої галузі, що дає змогу раціоналізувати структуру асортименту на основі можливостей і стратегічних альтернатив підприємства, а також стохастичних чинників зовнішнього середовища.

7.3 Концепція формування і стратегічні альтернативи підвищення конкурентоспроможності шкіряних виробів

Аналіз тенденцій розвитку ринку виробів зі шкіри дає змогу виокремити шість чинників, вплив яких суттєво позначається на діяльності взуттєвих фірм: зростання споживання взуття, зокрема у країнах Східної Європи до 2,64 пари на душу населення; зменшення виробництва взуття в розвинутих країнах, зокрема у країнах Західної Європи до 900 млн пар, та збільшення виробництва в країнах Азії й Середнього Сходу до 2,0 млрд пар; тенденції щодо стабілізації вітчизняного ринку взуття; децентралізація виробництва і поява нових ринкових ніш; загострення конкурентної боротьби; скорочення обсягів науково-дослідних розробок [604, 613-616].

Існування різних рівнів конкурентоспроможності – глобальний, національний, регіональний ринки, підприємство, товар; споживчі (консументні), цінові й маркетингові фактори підвищення та методи оцінювання конкурентоспроможності виробів; базові, ключові та провідні

технології; стратегічні альтернативи розвитку підприємства в ринкових умовах і стратегічні напрями підвищення якості товару – дає підстави запропонувати концепцію формування конкурентоспроможності виробів, що базується на комплексному підході та охоплює всі елементи блочної системи конструкторсько-технологічної підготовки виробництва (рис.7.4) [383, 384, 617, 618].

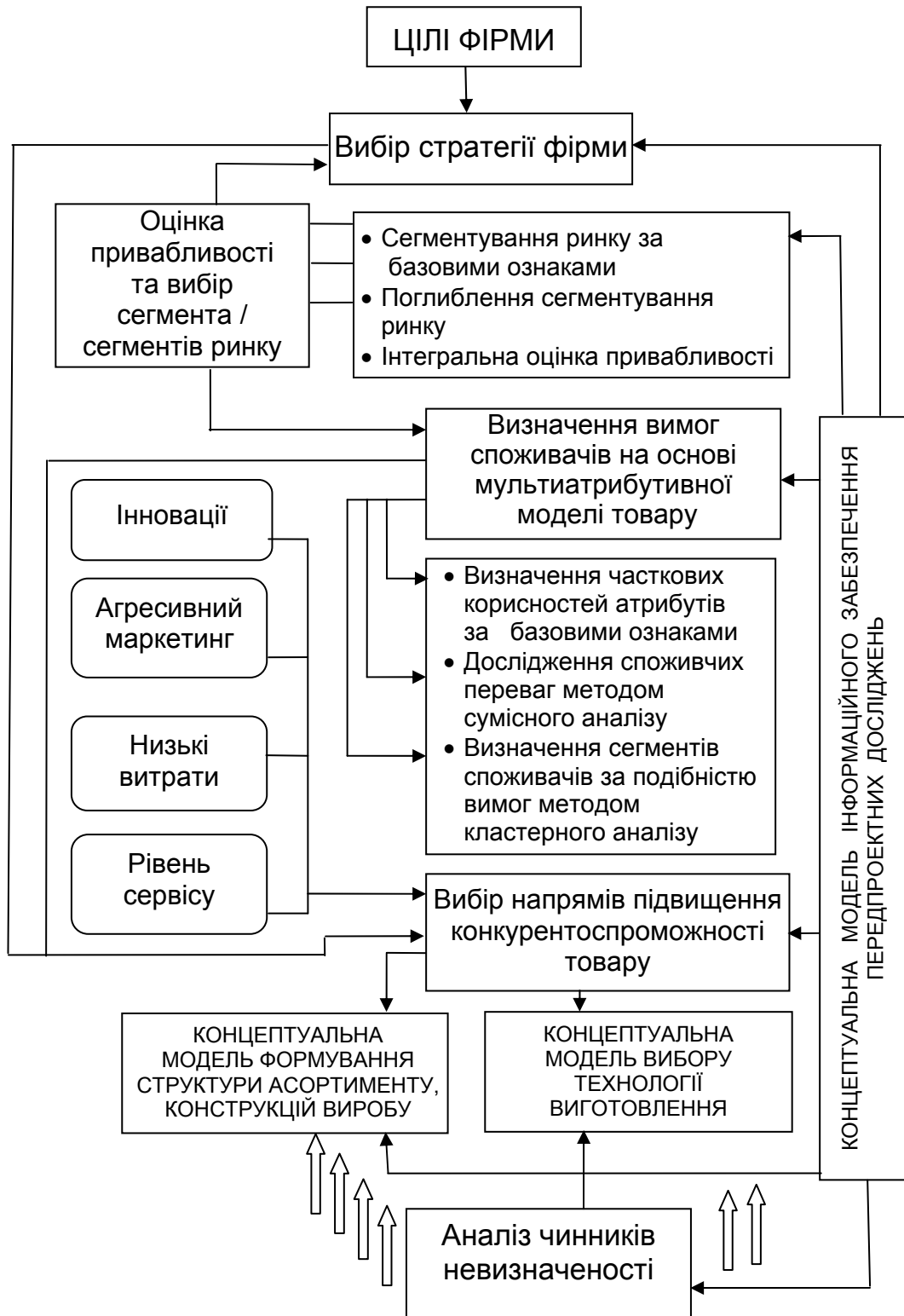


Рисунок 7.4 – Концепція формування конкурентоспроможності на етапі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва товарів

Перший блок передбачає визначення цілей, стратегії формування або підвищення конкурентоспроможності фірми та відповідного стратегічного напрямку покращення якості виробів – розроблення та виготовлення інноваційних товарів, наділених фізико-механічними характеристиками, що відповідають наявним і потенційним споживчим вимогам; реалізація продукції за низькими цінами; підвищення рівня сервісу, передусім завдяки скороченню терміну виконання замовлень щодо виробництва взуття; активний, часом агресивний маркетинг, спрямований на просування продукції на ринок.

Другий блок передбачає оцінювання привабливості ринкових сегментів взуття за основними критеріями – частка ринкового сегмента, темпи його зростання, рівень конкуренції.

Третій блок охоплює завдання підготовки виробництва, пов'язані з процесом формування структури асортименту за видами, асортиментними групами взуття з урахуванням сезонних кривих життєвого циклу різних видів взуття, окремих моделей, а також передбачає встановлення розмірно-повнотного асортименту та кількості моделей взуття на основі визначення граничного рівня моделей з урахуванням психографічних чинників.

Четвертий блок завдань передбачає визначення вимог споживачів на основі мультиатрибутивної моделі товару.

П'ятий блок передбачає трансформацію отриманих атрибутів товару у конструкторсько-технологічні характеристики виробів і визначення відповідних граничних економічних показників – максимально прийнятної ціни товару, граничного рівня його собівартості.

Шостий блок передбачає певні конструкторські та технологічні рішення, що забезпечують відповідний вимогам споживачів рівень корисності визначених атрибутів товару та співвідношення ціна-якість.

Сьомий блок забезпечує процес вибору цільового ринку на основі оцінювання здатності фірми-виробника товарів зі шкіри конкурувати в попередньо обраному сегменті ринку. Серед критеріїв, які використовуються при цьому – оцінювання конкурентоспроможності технологій, а також фінансові ресурси фірми як обмежувальний фактор, що визначає можливість реалізації необхідних технологічних та організаційних змін. Встановлено методи дослідження конкурентоспроможності об'єктів на етапі технологічної підготовки на основі відповідності споживчим вимогам і споживчим перевагам; на підставі показника рейтинг товару, інтегрального показника, кластерного аналізу, використання функції бажаності, методу аналізу ієрархій, методу зворотного розповсюдження.

Відповідність теорії та практики конструкторсько-технологічної підготовки виробництва сучасним умовам діяльності взуттєвих і шкіргалантерейних підприємств з урахуванням чинників невизначеності процесів, які відбуваються на світовому, європейському та національному ринках виробів зі шкіри, дала змогу визначити основні завдання дослідження розвитку наукових основ проектно-технологічних робіт зі створення конкурентоспроможної продукції взуттєвої та шкіргалантерейної галузі.

Запропонована концепція формування конкурентоспроможності виробів на етапі конструкторсько-технологічної підготовки передбачає використання трьох концептуальних моделей – інформаційної бази даних передпроектних досліджень, формування структури асортименту в умовах невизначеності та вибору технології виготовлення взуття.

Ринок взуття та шкіргалантерейних виробів належить до ринку монополістичної конкуренції, характерними рисами якого є велика кількість фірм і гостра конкуренція між ними; диференціація товарів, що сприяє формуванню переваг споживачів і визначає незалежність фірми від конкурентів тією мірою, якою вона забезпечує монопольне становище фірми на ринку; легкість проникнення на ринок нових фірм завдяки несхожості пропонуванних товарів та послуг; широкий діапазон цін, спричинений відмінністю між товарами; вдосконалення продукції та ін.

На конкурентоспроможність технологій суттєво впливає їх технологічний рівень. Нові технології виготовлення виробів у ринкових умовах з'являються або як результат науково-дослідних розробок із наступною імплементацією у виробництво, або як реакція на зміну уподобань споживачів щодо певних якісних характеристик товарів.

У контексті підвищення конкурентоспроможності технологій та їх складових – технологічного устаткування, умов і режимів виконання технологічних операцій, допоміжних матеріалів – посилюється екологічна складова технологій виготовлення виробів, рекуперації та переробки відходів.

Специфіка підприємства визначає стратегію формування його конкурентоспроможності. Класифікацію взуттєвих фірм залежно від обсягів збуту, виду діяльності на ринку і ступеня інтернаціоналізації та альтернативних стратегій їх зростання наведено на рис. 7.5.

Для розвитку підприємства, метою якого є збільшення обсягів реалізації продукції та прибутку, можна використовувати три стратегічні альтернативи – інтенсивного розширення, інтегрованого зростання і диверсифікації [619, 620].

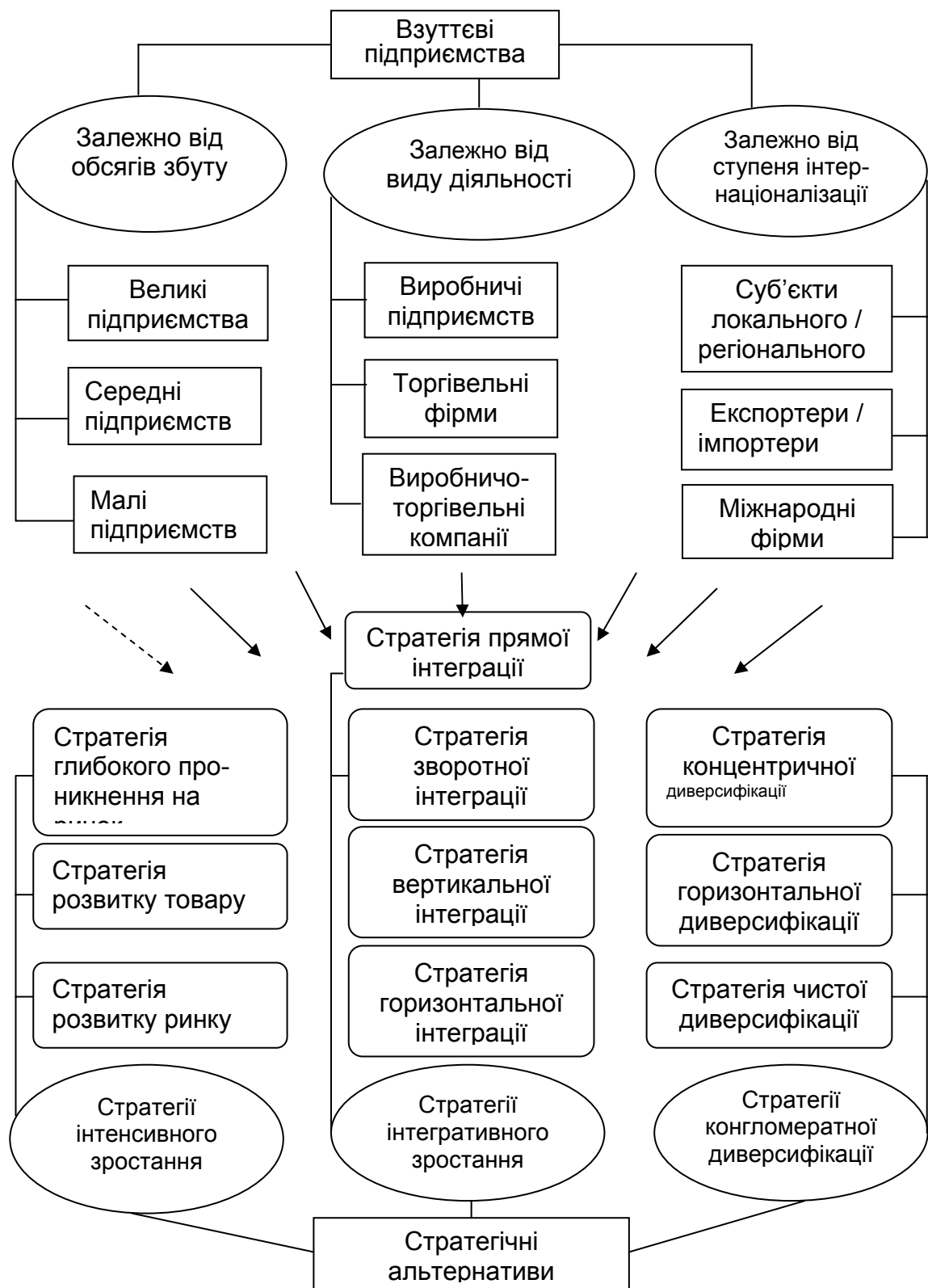


Рисунок 7.5 – Стратегічні альтернативи підприємств взуттєвої та шкіргалантерейної галузі

Пріоритетним напрямом розвитку підприємств можна вважати розвиток вертикальної інтеграції. Стратегія інтенсивного зростання, спрямована передусім на створення спільних торгових марок вітчизняних виробників, на використання марочної стратегії для

формування прихильності споживачів, активізацію різних форм просування товарів, а також ініціювання на державному рівні заходів щодо регулювання конкурентної боротьби; на кооперацію з іноземними фірмами, зокрема виробниками взуття; на стратегію концентрації виробництва, актуальність якої обумовлено наявністю незаповнених ринкових ніш: виробництво взуття великих і малих розмірів, ортопедичного взуття, взуття для використання в екстремальних умовах – зонах з підвищеною радіоактивною небезпекою, для пожежників тощо, створює додаткові можливості для розвитку невеликих підприємств.

Реалізація зазначених стратегічних альтернатив дає змогу вітчизняним підприємствам гнучко реагувати на тенденції розвитку ринку взуття і забезпечувати високий рівень конкурентоспроможності вітчизняних фірм на внутрішньому та зовнішніх ринках. Стратегія розвитку фірми вимагає вибір стратегічних напрямів підвищення якості товару.

Системний підхід до проблеми формування конкурентних переваг підприємств – виробників шкіри, хутра, взуття, шкіргалантерейних, інших виробів легкої промисловості вимагає визначення стратегії формування конкурентоспроможності підприємства та продукції як її складової.

Запропоновано чотири основні напрями розробки та підвищення конкурентоспроможності взуттєвих підприємств – інновації, низькі витрати, підвищення рівня сервісу, активний, часом агресивний маркетинг, спрямований на просування продукції на ринок. Кожен із напрямів базується на чотирьох основних чинниках – якість, ціна, сервіс, маркетинг.

Інноваційна стратегія підвищення конкурентоспроможності залежно від позиції фірми на ринку, її матеріальних та фінансових ресурсів може здійснюватися або як складова стратегії концентрації, що може вважатися визначальним напрямом забезпечення сталої конкурентної позиції на ринку невеликих фірм, або як форма стратегії диференціації, характерної для великих, потужних фірм. Варіантами реалізації таких стратегій можна вважати спеціалізацію на виготовленні взуття для вузьких сегментів споживачів, пристосованого до специфічних умов експлуатації – температури зовнішнього середовища, агресивне середовище, інноваційні рішення щодо дизайну та конструкції деталей і вузлів верху й низу взуття тощо. Низькі прямі витрати, є передумовою застосування цього варіанту стратегічного напрямку підвищення конкурентоспроможності виробів.

Третій напрям стратегії збільшення конкурентоспроможності взуттєвого підприємства – підвищення рівня сервісу, що базується на відповідних конструкторсько-технологічних рішеннях, – можна

реалізувати завдяки: скороченню термінів виконання повторних замовлень оптової та роздрібною торгівлі; подовженню гарантійних термінів експлуатації виробу в ринковому сегменті взуття, що реалізується за цінами середніми й нижче середніх; наданню споживачеві на етапі передпродажного обслуговування послуг, спрямованих на вибір готового виробу відповідно до його індивідуальних фізіологічних особливостей, які водночас дають змогу вдосконалити конструкцію виробів з урахуванням визначених на цьому етапі тенденцій щодо їх змін.

Перший підхід втілюється відповідними рішеннями щодо організації виробництва, автоматизації всіх його етапів, що забезпечують мінімізацію витрат, оптимізацію запасів основних і допоміжних матеріалів. Технологічна складова цього процесу полягає у формуванні асортименту на основі технологічної однорідності моделей взуття; це уможлиблює швидку переорієнтацію виробництва на виготовлення додаткових партій виробів за умови паралельного чи послідовного запуску замовлених різними споживачами моделей.

Другий підхід потребує розробки методології прогнозування ризику появи експлуатаційних дефектів за умови одночасного прояву чинників зовнішнього середовища, які впливають на надійність виробів під час експлуатації і забезпечують дотримання зобов'язань перед кінцевими споживачами підприємства щодо ініційованого ним подовження, порівняно з термінами існуючими в ДСТУ і гарантійного обслуговування.

Третій підхід пов'язано з процесом зворотної ідентифікації конструкторсько-технологічних характеристик і повного спектру споживчих властивостей взуття, які враховують як фізіологічні особливості та дефекти стоп, так і особливі умови експлуатації придбаного товару.

Четвертим напрямом реалізації стратегії підвищення конкурентоспроможності взуття є активний маркетинг [620]. На ринках споживчих товарів це передусім брендинг, що базується на конкурентних перевагах підприємства і є підставою для позиціювання товару – тобто здійснення комплексу заходів, завдяки яким споживачі ідентифікують товар на ринку.

До основних альтернатив стратегії позиціювання товару можна віднести такі: за характеристиками товару, за низькою ціною, за співвідношенням ціна-якість; позиціювання на сервісі, на вирішенні проблем споживачів, відповідно до ситуації, в якій використовується товар; позиціювання товару за походженням, зокрема італійський дизайн взуття; позиціювання товару або фірми як номер один за

обсягом продажу, хронологією пропонування інновацій; позиціювання на позитивних особливостях технології, зокрема традиційна технологія виготовлення марокканського взуття, спосіб безклеєвого виробництва шкіргалантерейних виробів; позиціювання на іміджі та ін.

Передумови використання кожного з цих напрямів підвищення конкурентоспроможності закладаються на етапі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва взуття, що визначає актуальність формування системи управління конкурентоспроможністю на всіх стадіях життєвого циклу товару від проектування виробів до реалізації продукції, ефективність якої залежить від організації діяльності комерційного посередництва [621-633].

Таким чином, сучасний підхід до формування конкурентоспроможності виробів охоплює весь цикл технологічної підготовки виробництва.

7.4 Концептуальна модель створення інформаційної бази даних

Концепція формування конкурентоспроможності виробів на етапі конструкторсько-технологічної підготовки передбачає розробку концептуальній моделі формування інформаційної бази даних у процесі передпроектних досліджень в умовах невизначеності факторів зовнішнього середовища (рис. 7.6) [384]. Ця модель охоплює такі елементи передпроектних досліджень: аналіз зовнішніх чинників невизначеності й ризиків; ідентифікація інформаційної ситуації щодо виду невизначеності прийняття рішень; визначення напрямів дослідження; безпосереднє виконання передпроектних досліджень.

З огляду на предмет, дослідження проводять у трьох напрямках – розроблення асортименту, конструкції та технології виготовлення виробів. В ринкових умовах до чинників невизначеності, які підлягають оцінюванню і подальшому врахуванню в процесі технологічної підготовки виробництва, слід, на думку авторів, віднести споживчі переваги, платоспроможність потенційних споживачів, товарну, цінову стратегії, технологію конкурентів. Для ринку взуття окрему групу утворює сезонний характер попиту на різні види продукції та погодні умови, здатні суттєво скоригувати попит на різні види продукції підприємства.

Наступним елементом запропонованої концептуальної моделі є ідентифікація інформаційної ситуації щодо невизначеності прийняття рішень. При цьому вивчення інтересів споживачів проводиться в таких напрямках: визначення ставлення споживачів до певної марки товару;

рівень задоволеності споживачів; прихильність споживачів до торгової марки; наміри споживачів; сегментування ринку за групами споживачів.

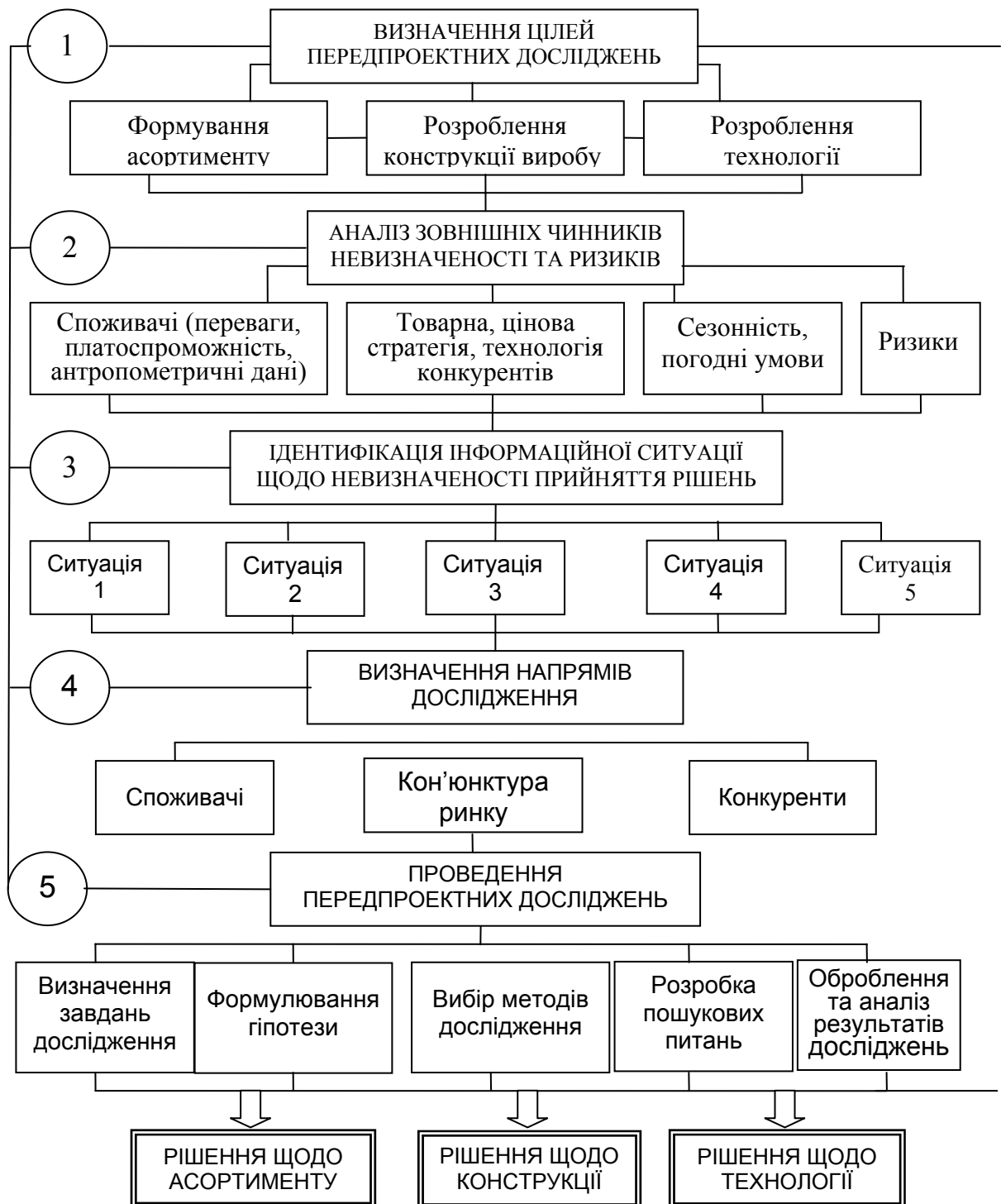


Рисунок 7.6 – Концептуальна модель інформаційної бази даних у процесі передпроектних досліджень в умовах невизначеності

При дослідженні споживчих переваг взуттєвих виробів враховують вимоги споживачів щодо конкретного виду товару, асортиментних груп, окремих моделей виробів тощо. Авторами на основі композиційного підходу досліджень ставлення споживачів до ринку виробів зі шкіри [634,

635]. В процесі досліджень проведено ідентифікацію атрибутів повсякденного жіночого, спортивного та спеціального взуття для військовослужбовців і визначено рівні цих атрибутів як базу для побудови мультиатрибутивної моделі товару. При цьому споживчі переваги на ринку жіночого повсякденного і спортивного взуття досліджували методом сумісного аналізу, сегменти споживачів визначали за подібністю вимог до спортивного взуття методом кластерного аналізу. В результаті проведених досліджень встановлені напрями удосконалення методології формування конструкторсько-технологічних характеристик виробів зі шкіри.

З метою вивчення споживчих переваг, а також прогнозу ставлення до певної торгової марки на ринку взуття як критерію ефективності конструкторської підготовки виробництва, методом опитування визначали атрибути, які формують економічний інтерес споживачів, зокрема спортивного взуття: A_1 – дизайн (оцінюванню підлягали три різні за стилем конструкції спортивного взуття); A_2 – матеріал верху (натуральна шкіра, текстиль, штучна шкіра); A_3 – ціна взуття.

Згідно з процедурою сумісного аналізу, респонденти розташували запропоновані профілі в порядку зменшення їхніх переваг. Узагальнені результати опитування 200 респондентів віком 18–28 років щодо рангу важливості дев'яти профілів спеціального взуття наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – **Результати опитування споживачів спеціального взуття**

Профіль	Ранг важливості профілю								
	9	8	7	6	5	4	3	2	1
1	147	18	8	19	8	0	0	0	0
2	0	38	31	29	54	18	30	0	0
3	11	19	40	21	28	32	19	10	20
4	10	52	18	41	0	9	49	21	0
5	0	9	32	0	21	20	0	70	48
6	22	19	21	18	23	19	28	11	39
7	9	0	41	20	19	30	52	19	10
8	0	20	0	0	38	47	10	43	42
9	9	20	11	49	11	19	11	32	38

За результатами опитування визначено ранги важливості для дев'яти комбінацій ознак товару за формулою:

$$Rank^{(k)} = N - p + 1, \quad (7.1)$$

де $Rank^{(k)}$ – ранг важливості профілю k ; p – місце, на яке респондент поставив профіль k ; N – кількість профілів у плані.

Дальші дослідження передбачають вибір математичної моделі сумісного аналізу взуття для споживача, яка виражає залежність

корисності від характеристик товару. При цьому базова модель сумісного аналізу описується формулою:

$$U(x) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{k_i} a_{ij}, \quad (7.2)$$

де $U(x)$ – корисність альтернативного варіанту; a_{ij} – часткова корисність ($j = 1, 2, \dots, k; i = 1, 2, \dots, m$); k_i – кількість рівнів характеристики; m – кількість характеристик.

Корисність характеристики I_i визначається через діапазон корисностей a_{ij} :

$$I_i = \left\{ \max(a_{ij}) - \min(a_{ij}) \right\}, \quad (7.3)$$

Для дальших розрахунків застосовано найпоширеніший метод використання базової моделі – регресійний аналіз з фіктивними змінними. При цьому визначені змінні складаються з фіктивних змінних для атрибутивних рівнів. Якщо характеристика має k рівнів, то її кодують через k фіктивних змінних. Отримані раніше ранги виступають залежними змінними.

У даному дослідженні кількість атрибутів взуттєвого виробу у плані дорівнює трьом: атрибут 1 – дизайн, 2 – матеріал верху, 3 – ціна. Кожен атрибут має три рівні. Так, для профілю 1 отримано такі значення змінних x_{ij} : $x_{11} = 1$ – рівень 1 атрибуту 1 (дизайн); $x_{21} = 1$ – матеріал верху взуття натуральна шкіра; $x_{31} = 1$ – найнижча ціна. Для другого профілю отримано такі значення: $x_{11} = 1$ – рівень 1 атрибуту 1 (дизайн); $x_{22} = 1$ – матеріал верху штучна шкіра; $x_{32} = 1$ – найвища ціна і т. д.

Систему рівнянь $Rank^{(k)}$ розв'язують матричним методом, що дає змогу встановити величину a_{ij} з мінімальною похибкою. Обчислення здійснюють у програмному пакеті MathCAD, фрагмент отриманих результатів наведено в табл. 7.2.

Отже, в результаті опитування 200 респондентів статистичним аналізом встановлено, що найважливішою характеристикою спортивного взуття для споживачів є дизайн виробу, а його ціна має нацменше значення.

При цьому атрибут дизайн 1 має найбільше значення корисності, тому отримав перший рівень, а дизайн 3 має найменше значення (третій рівень корисності); кожний рівень у процесі досліджень було проілюстровано окремою конструкцією. По атрибуту матеріал верху взуття виявлено, що найбільше значення корисності для споживачів має натуральна шкіра, а найменше – штучна шкіра. Для окремої групи респондентів, ціна при виборі взуття не має вирішального значення.

**Таблиця 7.2 – Часткові корисності рівнів атрибутів
спортивного взуття**

Номер респон- дента	Дизайн			Матеріал верху			Ціна, грн		
	D_1	D_2	D_3	нату- ральна шкіра	штуч- на шкіра	тек- стиль	150	300	650
	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{31}	a_{32}	a_{33}
1	3,012	2,548	1,524	2,590	1,519	2,054	3,005	1,469	0,066
2	0,837	-1,39	1,580	5,121	1,126	2,555	0,165	1,036	2,264
3	0,262	0,858	2,334	2,303	3,183	1,423	3,435	1,555	0,325
4	2,65	3,074	0,074	4,342	3,342	2,342	1,731	1,731	1,731
5	2,357	0,653	2,791	4,890	2,446	2,001	2,346	1,79	0,901
6	2,024	1,814	1,228	3,598	1,682	0,640	0,546	2,588	1,630
7	2,271	2,064	0,953	2,087	0,344	0,687	1,167	2,36	0,408
8	1,076	1,431	0,121	2,665	0,355	3,309	1,602	1,57	0,786
9	1,651	2,712	0,288	3,162	2,162	4,162	1,55	1,55	1,550
10	2,559	0,441	3,441	4,071	3,071	2,071	2,37	2,37	2,370
11	2,019	1,149	0,919	1,183	1,034	2,252	0,915	1,667	1,736
12	3,339	0,354	2,179	2,870	2,045	2,696	2,134	0,483	3,308
13	1,722	2,055	1,389	3,273	0,607	1,94	2,333	2,671	1,662
...	...	...		...	...	...	...	...	...

За результатами кластерного аналізу визначено чотири сегменти, в межах яких переваги споживачів є подібними (табл. 7.3). 40 % респондентів сегменту 1 найголовнішим атрибутом спортивного взуття вважає дизайн, а матеріал верху менш важливий. При цьому ціна взуття для респондентів цієї групи немає значення.

**Таблиця 7.3 – Результати сегментування споживачів
спортивного взуття, %**

Сегмент щодо атрибутів взуття	Частка споживачів у сегменті, %	Очікувані вигоди споживачів	Атрибути часткових інтересів					
			Дизайн		Матеріал верху		Ціна	
			min	max	min	max	min	max
1	40	Дизайн	54,3	75,4	24,9	31,4	0	16,4
2	20	Дизайн, ціна	52,2	71,9	0	16,5	25,8	35,3
3	35	Дизайн, матеріал верху, ціна	19,7	39,4	20,2	44,4	24,7	47,5
4	5	Матеріал верху, ціна	8,7		34,8		56,5	

Сегмент 2 з 20 % опитаних складається з респондентів, для яких важливими атрибутами спортивного взуття при його виборі є дизайн і ціна, а матеріал верху відіграє незначну роль. 35 % опитаних не визначені з перевагами при купівлі спортивного взуття. При цьому для них одночасно мають значення всі три атрибути.

На основі сумісного аналізу досліджено також корисність атрибутів повсякденного жіночого взуття. При цьому обрано такі атрибути, як дизайн, матеріал верху, ціна, надійність взуття.

Для представлення атрибуту дизайн використано рівні: 1 – класичний стиль; 2 – стиль романтичний; 3 – стиль Casual; 4 – спортивний стиль. Атрибут матеріал верху взуття аналогічно спортивному стилю представлено трьома рівнями. Атрибут ціна має також три рівні – 300, 500 і 700 грн. Рівні атрибуту надійність представлено кількістю сезонів, протягом яких взуття зберігає форму і є придатним для експлуатації: 1 – два сезони, 2 – чотири сезони, 3 – п'ять сезонів.

Для проведення подальших досліджень обрано 12 профілів жіночого повсякденного взуття. Обчислено різницю корисності рівнів атрибутів для кожної характеристики й отримано такі значення: $I_1 = 4,941$; $I_2 = 2,436$; $I_3 = 7,218$; $I_4 = 1,691$. Відносне значення корисності (K) кожного атрибуту наведено на рис. 7.7. Як видно з рисунка ціновий атрибут повсякденного жіночого взуття має найвищу корисність з найнижчою і найвищою ціною. На другому місці знаходиться атрибут дизайну, моделі якого розташовуються в порядку зменшення корисності, тобто на першому місці – класичний стиль, а на останньому – спортивний стиль. Щодо матеріалу верху взуття, то рівні цього атрибуту за корисністю співпали з рівнями спортивного взуття. За атрибутом

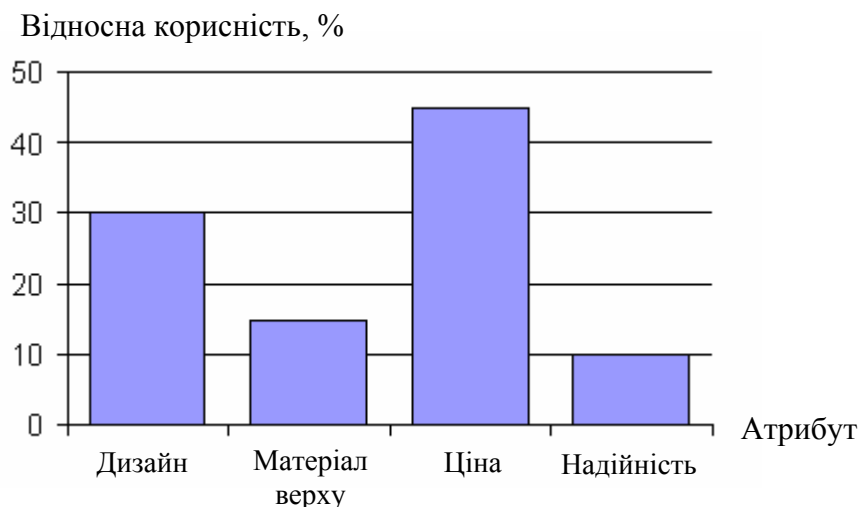


Рисунок 7.7. – Залежність корисності від атрибутів жіночого повсякденного взуття

надійності взуття найбільше значення для споживачів має рівень 1 (один сезон), найменше – рівень 3 (п'ять сезонів).

Отже, за результатами виконаних досліджень формується асортимент взуття з врахуванням переваги й кількісного співвідношення різних груп споживачів – прихильників того чи іншого стилю, їхньої платоспроможності й вимог стосовно конструкції та матеріалу взуття.

Таким чином, у процесі дослідження встановлено корисності атрибутів взуття, на основі яких обґрунтовано переваги споживачів побутового та спеціального взуття для різних умов експлуатації. При цьому споживчі переваги мають бути співставлені з екологічними характеристиками технологій їх виготовлення.

7.5 Сегментування ринку за групами споживачів

Концепція формування конкурентоспроможності товару на етапі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва товарів зі шкіри базується на основному принципі – орієнтації на задоволення потреб споживачів як передумови створення комерційно успішної продукції [636-643]. Як зазначалося вище, вибір напрямів підвищення конкурентоспроможності базується на оцінюванні привабливості ринкового сегмента й передбачає вирішення трьох завдань – сегментування ринку за базовими ознаками, поглиблення сегментування ринку та вироблення інтегральної ознаки привабливості ринкового сегменту. Визначення вимог споживачів і сегментування ринку за цією ознакою є передумовою створення мультиатрибутивної моделі товару, що забезпечує створення виробів, конструктивно-технологічні характеристики яких забезпечують конкурентоспроможність продукції як складової конкуренто-спроможності фірми на ринку в цілому.

Сегментування ринку передбачає розподіл споживачів на сегменти [644-646], які характеризуються відносною однорідністю попиту, смаків, уподобань. При цьому сегментування ринку за групами споживачів є основою для сегментування ринку за групами товарів.

Процедура сегментування ринку передбачає визначення ознак вибір методу сегментування, інтерпретацію отриманих сегментів (розроблення профілів груп споживачів), оцінювання сегментів і вибір цільового ринку, на основі якого здійснюється позиціонування товару на ринку [647, 648]. Формування конкурентних переваг фірми, здійснене на основі споживчих переваг, базується на дизайнерських, конструкторських і технологічних складових процесу створення конкурентоспроможної продукції.

Вивчення споживчих переваг дає змогу обґрунтувати вибір із загального переліку ознак, за якими здійснюється сегментування й пошук потенційних ніш на ринку взуття (рис. 7.8).



Рисунок 7.8 – Базові ознаки та напрями поглиблення сегментування в умовах перенасиченості ринку взуття

Визначення цільових сегментів споживачів, згідно з традиційним підходом, базується на результатах маркетингових досліджень, в яких

ураховуються соціально-демографічні, психографічні, поведінкові та інші ознаки сегментування. Вибір ознак залежить від обраного предмету та відповідних завдань дослідження.

Автори сформулювали й підтвердили гіпотезу про те, що процес поглиблення сегментації як наслідок насиченості ринку відбувається в три етапи. Перший етап пов'язаний з оцінкою виключно соціально-демографічних ознак – стать, вік, доход як критеріїв виокремлення від трьох до п'яти цінових сегментів на ринку взуття і класичного розподілу споживачів на сегменти відповідно до ступеня сприйняття нових товарів моди – суперноватори, новатори, помірковані, консерватори, суперконсерватори. При цьому сегментування ринку за антропометричними даними стоп споживачів, з одного боку, залишається найбільш сталою ознакою, а з іншого, межі кожного сегменту є динамічною характеристикою, що потребує постійного моніторингу цільового ринку за цією ознакою і відповідних корегувань розмірно-повнотного асортименту. В табл. 7.4 наведено результати проведеного нами дослідження з метою сегментування ринку взуття за цією ознакою. Слід зазначити, що традиційний підхід до сегментування ринку за антропометричними даними стоп населення можна вважати ефективним для вибору спеціалізації невеликих взуттєвих фірм – виготовлення взуття великих і малих розмірів, взуття для малих людей.

**Таблиця 7.4 – Сегментування ринку взуття
за антропометричними даними, %**

Вікова група	Потреба у взутті певних розмірів, мм								
	жіноче			чоловіче					
	280	285	290	295	310	315	320	325	330
Молодіжна (до 30 р.)	50,0	30,0	10,0	10	45,5	28,0	17,0	8,0	1,5
Середнього віку (31-49 р.)	76,0	12,0	6,0	6,0	46,0	29,0	17,5	6,0	1,5
Старшого віку (50-60 р.)	61,0	21,0	13,0	5,0	43,0	30,0	15,0	9,0	9,3
Віком понад 60 р.	76,0	6,50	6,0	1,5	50,0	27,0	14,5	6,5	2,0

Другий етап – поглиблення сегментування ринку здійснюється за психографічними ознаками. На третьому етапі, згідно з результатами наших досліджень, відбувається поглиблення сегментування за деякими соціально-культурними ознаками релігійного й етнічного характеру, а також за поведінковими ознаками. Перспективним напрямом при цьому

можна вважати особливості професійної діяльності, форм та сегментування за певними ситуаціями.

Вибору цільових сегментів передують їх оцінювання, яке здійснюється у двох напрямках: оцінювання привабливості сегмента й оцінювання можливостей фірми конкурувати в цьому сегменті. Для оцінювання привабливості сегмента використовують такі критерії: ринкові фактори – розмір сегмента, темпи його зростання, цінова чутливість, бар'єри входу і виходу із сегмента; конкурентні фактори – характер конкуренції, ймовірність появи нових конкурентів, наявність сегментів, які поки що не обслуговуються конкурентами; соціальні фактори та проблеми захисту довкілля, які має враховувати фірма, орієнтуючись на задоволення потреб певного сегмента.

Основним критерієм привабливості сегмента ринку взуття є його об'єм, який визначається за формулою:

$$Q_r = n_r \times q_r \times p, \quad (1.1)$$

де Q_r – об'єм сегменту взуття певної групи; n_r – кількість потенційних споживачів у даному сегменті; q_r – середня кількість закупівель пар взуття потенційним споживачем.

Об'єм ринкової ніші можна розрахувати за формулою:

$$Q_c = a_i b_{ij} c_{ijk} d_{ijkl} n_c q_c p_c, \quad (1.2)$$

де Q_c – об'єм сегмента ринку, грн; $a_i, b_{ij}, c_{ijk}, d_{ijkl}$ – коефіцієнти, які характеризують частку споживачів у загальній чисельності сегмента, виділеного в результаті сегментації ринку за певною ознакою; n_c – кількість споживачів взуття в даному сегменті ринку; q_c – кількість пар взуття, які в середньому щорічно купує кожен споживач; p_c – середня ціна за пару взуття, грн.

Оцінка можливостей фірми обслуговувати ринковий сегмент визначається наявністю фінансових ресурсів і конкурентних переваг у витратах, що важливо на ринках з високою чутливістю до зміни цін; технологічних ноу-хау, які створюють бар'єри для конкурентів; маркетингових можливостей фірми, тобто відповідності характеристик цього сегмента іміджу товарів, які фірма вже пропонує ринку; кваліфікації управлінського персоналу, адекватної вимогам ринку й рівню конкурентної боротьби на ньому.

Основними характеристиками ідеального сегмента є високий рівень поточного збуту, темпи зростання і показники норми прибутку, помірна конкуренція. У реальних умовах таке поєднання сприятливих факторів майже нереальне: високі темпи зростання сегмента завжди супроводжуються збільшенням конкуренції; наявність ринкових ніш створює можливості для фірми, а відсутність технології виробництва

товарів, які відповідають вимогам ніші, стримують використання цих можливостей при виході на ринок з відповідним товаром. Зазначені суперечності потребують пошуку компромісних рішень щодо вибору сприятливих умов реалізації продукції.

Проведені авторами дослідження українського ринку щодо пропозиції взуття різних розмірів, дають змогу зробити припущення про можливість використання ринкових ніш взуття малих і великих розмірів як різновиду стратегії концентрації для невеликих фірм [384, 619, 646]. Орієнтація більшості виробничих і торгівельно-виробничих фірм на виробництві взуття п'ятого–сьомого розмірів визначається бажанням зменшити комерційні ризики завдяки орієнтації на найбільший сегмент взуття середніх розмірів, що охоплює 70–85 % потенційних споживачів.

Сіткова сегментація ринку взуття за групами споживачів (рис. 7.9) передбачає його розподіл за п'ятьма основними ознаками. З них три відносять до соціально-демографічних ознак – стать, вікова група і рівень доходу, а також антропометричних і психографічних ознак за адаптацією споживачів до нового товару. В межах сегментів чоловічого і жіночого взуття кількість груп, на які доцільно розподілити споживачів за певною ознакою, залежить від подібності їх уподобань. Так, за віком можна виокремити 3–5 сегментів, за рівнем доходу – залежно від того, наскільки суттєвою є диференціація. Аналогічний підхід до виокремлення сегментів за ступенем адаптації споживачів до нового товару.

Межі сегментів за віком і рівнем доходу можуть суттєво відрізнятися на різних регіональних ринках, змінюючись при цьому в часі, що потребує постійного моніторингу ринку. Найбільш доступний за ціною і коректний за результатами метод отримання інформації – омнібус, проведений у формі дослідження споживчих панелей. Профіль сегмента уточнюється за результатами попередніх досліджень локального, регіонального чи загалом національного ринку, залежно від того, який саме ринок взуттєва фірма розглядає як цільовий. При цьому встановлюються межі вікових груп, віднесених до певного вікового сегмента, результат дослідження подібності споживчих переваг.

Привабливість ринкового сегмента «взуття малих розмірів» та «взуття великих розмірів» оцінюється за такими показниками, як розмір, темпи зростання сегмента, рівень конкуренції в сегменті, прибутковість сегмента.

Показник величини сегмента ринку визначається на основі даних щодо теоретичного розподілу стоп малих чи великих розмірів на потенційних ринках збуту.

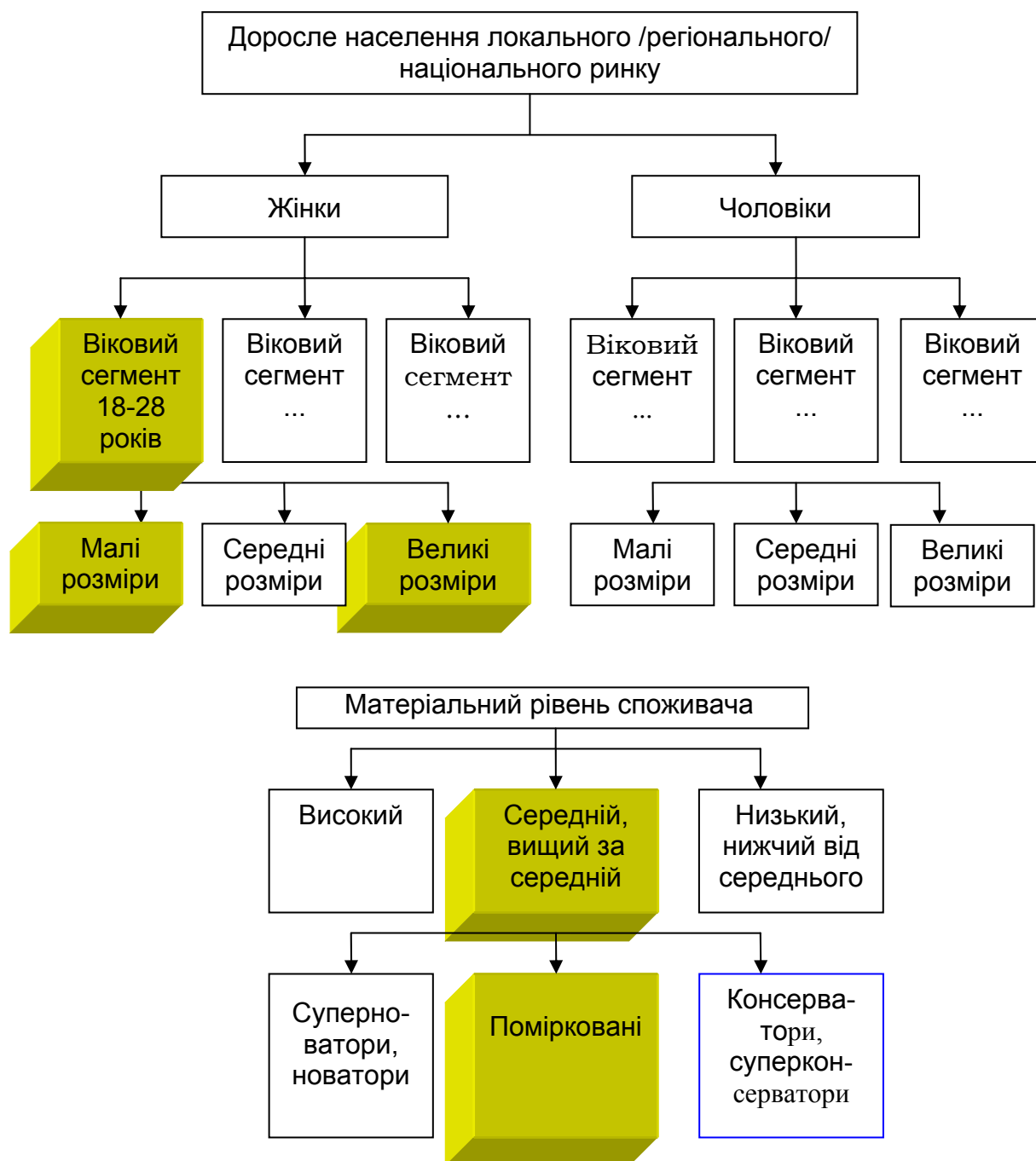


Рисунок 7.9 – Концептуальна модель інформаційної бази даних у процесі передпроектних досліджень в умовах невизначеності

Дані рис. 7.10 ілюструють теоретичний розподіл взуття малих, середніх, великих розмірів⁸, визначених на основі чисел Вольфа.

Сегмент «взуття середніх розмірів», згідно з законом Парето, знаходиться у межах 75,80% (для споживачів 1980 р. н.) до 84,02 % (1988 р. н.), що пояснює комерційну доцільність освоєння цього ринкового сегмента більшістю малих підприємств. Частка сегменту

⁸ До малих розмірів віднесено взуття 210–230 мм, середніх – 235–270 мм, великих – 265–280 мм.

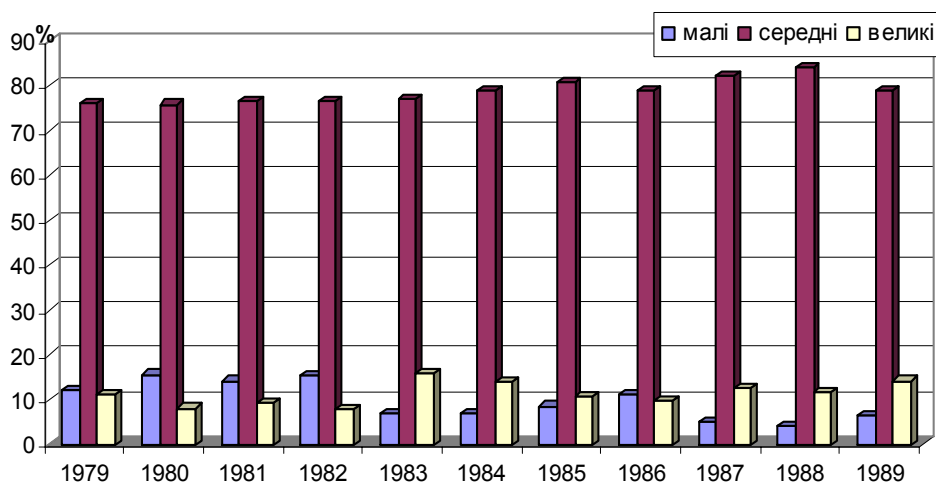


Рисунок 7.10 – Розподіл теоретичних частот взуття малих, середніх і великих розмірів

«взуття малих розмірів» коливається у віковій групі 18–28 років у межах від 5,01% (1987 р. н.) до 15,65% (1980 р. н.), а великих розмірів – від 7,78% (1982 р. н.) до 15,86% (1983 р. н.) [384, 423].

Слід зауважити суттєву різницю граничних значень частки взуття малих і великих розмірів – 10% і 8% відповідно, що підтверджує доцільність оцінювання реальної місткості ринку взуття певних розмірів залежно від вікової характеристики сегмента, особливо в умовах поглиблення сегментації ринку, пов'язаного з його перенасиченням.

Як зазначалося вище, привабливість ринкового сегмента визначається передусім його об'ємом [600, 620]. У табл. 7.5 наведено дані щодо чисельності сегмента малих розмірів на українському ринку взуття, обчислені нами на основі офіційних статистичних даних 2006 р. щодо кількості жінок певного віку [423, 619].

Таблиця 7.5 – Об'єм ринку взуття малих розмірів у віковому сегменті 18-28 років

Рік народження	Розмір взуття, мм					$\sum x_i$
	210	215	220	225	230	
1979	771	2222	5497	11670	21284	41445
1980	760	2645	7282	16114	29075	55876
1981	987	2798	6782	14070	24983	49620
1982	662	2407	6858	15603	28738	54267
1983	266	943	2838	7230	15595	26872
1984	227	855	2696	7129	15790	26697
1985	282	1062	3335	8681	8681	32133
1986	557	1826	5037	11711	22925	42056
1987	33	233	1174	4388	12390	18217
1988	14	130	783	3348	10504	14779
1988	92	477	1873	5686	13606	21735
Разом	4653	15598	44155	105628	213662	383697

Як видно з наведених даних, із загальної кількості споживачів сегмента 383697, взуття 210 мм мають 4653 осіб, а 215 мм – 15598 осіб. Найбільшими є ринкові ніші взуття розміром 230 і 220 мм.

Результати оцінювання величини сегмента великих розмірів на українському ринку взуття наведено в табл. 7.6.

Таблиця 7.6 – Об'єм ринку жіночого взуття великих розмірів у віковому сегменті 18–28 років, визначеного на основі теоретичних частот

Рік народження	Розмір взуття, мм				$\sum x_i$
	265	270	275	280	
1979	20181	15539	17614	15147	38147
1980	10899	8067	8980	7702	28868
1981	5054	3723	3918	3468	31974
1982	2013	1539	1462	1392	27709
1983	31785	18061	8686	3535	62067
1984	28988	15567	7005	2638	54199
1985	22820	11158	4532	1528	40038
1986	20572	10186	4250	1491	36499
1987	25092	12706	5468	2018	45284
1988	23305	11062	4388	1472	40226
1988	23917	13392	6535	2798	46643
Загалом	244961	127781	57027	21885	451653

Як відомо, привабливість ринкового сегмента, встановлена за показниками величини сегмента та його прибутковості, визначає конкуренцію в цьому сегменті. Чим менша за величиною ринкова ніша, тим нижчий рівень конкуренції і вища ймовірність продажів. Так, взуття розміром 230 і 265 мм частіше включають до розмірного асортименту взуттєвих фірм, а діапазони розмірів 210–225 і 270–285 мм вважаються найпривабливішими. Об'єм ринкових сегментів взуття великих і малих розмірів становить $Q_{\text{велр}} = n_{\text{велр}} \times q_r = 882$ тис. пар і $Q_{\text{малр}} = n_{\text{малр}} \times q_k = 1,039$ млн. пар відповідно і є основою для прийняття рішень щодо вибору їх як цільового ринку взуттєвої фірми.

7.6 Методологічні положення екологічно орієнтованого розвитку підприємств шкіряно-взуттєвої промисловості

Економічна та екологічна ефективність створення нових технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів є основним напрямком діяльності підприємств, що повністю відповідає стратегічним пріоритетам розвитку промисловості України відповідно до загальнодержавної цільової програми розвитку промисловості України на

період до 2017 року, національної екологічної політики України на період до 2020 року та розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року (далі – Стратегія). Мета зазначеної Стратегії полягає у стабілізації і поліпшенні екологічного стану території України шляхом утвердження національної екологічної політики як інтегрованого чинника соціально-економічного розвитку держави, для забезпечення переходу до сталого екологічно-збалансованого розвитку та впровадження екологічно збалансованої системи природокористування. Основними принципами, на яких ґрунтується національна екологічна політика, Стратегія проголошує: принцип рівноправності трьох складових розвитку держави – економічної, екологічної, соціальної; екологічної відповідальності; попередження або запобігання екологічних ризиків; інтеграції екологічної складової в секторальну політику; міжсекторального партнерства та залучення до реалізації політики широкого кола зацікавлених сторін.

Складовою частиною зазначеної Стратегії є положення про Державну еколого-економічну програму впровадження чистого виробництва, реалізація якої передбачає вирішення першочергових завдань, серед яких: підготовка спеціалістів у галузі екологічного менеджменту, систем управління якістю та в галузі охорони навколишнього середовища на виробництві та у сфері обслуговування, проведення демонстраційних проектів, а також у сфері міжнародного співробітництва.

Відповідно до Закону України про охорону навколишнього природного середовища передбачається екологізація матеріального виробництва на основі комплексності рішень у питаннях охорони довкілля, використання та відтворення відновлюваних природних ресурсів, широкого впровадження новітніх технологій. Екологізація виробництва передбачає комплекс заходів, який містить передусім раціональне використання природних ресурсів на всіх стадіях їх переробки та відтворення, зменшення кількості відходів та оптимізацію їх якості, раціональне розташування виробничих сил, а також раціоналізацію мислення технічних робітників; систему управління, яка забезпечує постійне зниження техногенного навантаження на довкілля. При цьому екологічно орієнтований розвитку шкіряно-взуттєвого виробництва на основі створення і застосування нових екологічно чистих технологій забезпечить виготовлення екологічно чистої продукції при найраціональнішому використанні всіх видів ресурсів з метою збереження навколишнього середовища. Цьому може сприяти інноваційна активність підприємств легкої промисловості, зокрема в

галузі впровадження маловідходних, ресурсозберігаючих і безвідходних технологічних процесів; задовільний технічний стан очисних споруд; високий рівень очистки промислових стоків; активна підтримка з боку держави для оновлення технологій і розвитку наукових досліджень в напрямі розроблення чистих технологій.

Для вирішення вказаних проблем авторами реалізовано низку інноваційних проектів на підприємстві шкіряного виробництва АТ «Чинбар» щодо розробки і впровадження ресурсозбережних (маловідходних і безвідходних) екологічно чистих технологій виробництва шкіряних матеріалів нового асортименту, переробки відходів шкіряного і взуттєвого виробництва з наступною їх сертифікацією на відповідність міжнародним екологічним стандартам; проведено капітальну (технічну і структурну) реконструкцію підприємства із повною заміною обладнання як основного, так і дослідно-промислового виробництва. При цьому значна увага приділена підготовці нового покоління менеджерів зі знаннями в області екологічно чистих технологій і охорони навколишнього середовища.

Для здійснення екологізації виробництва на АТ «Чинбар» суттєве значення мало вдосконалення системи показників, що задовольняють інформаційні потреби на всіх рівнях споживачів продукції.

На основі проведених досліджень авторами при реалізації проектів екологічної спрямованості, необхідно враховувати систему показників-індикаторів для діагностики економіко-екологічної безпеки господарських систем, показників комплексного впливу як окремо взятих підприємств галузі, так і їх сукупності на екологічний стан певної території, еколого-економічного рівня технологій, вдосконалення методів аналізу проектів з погляду їх впливу на довкілля тощо. Дослідження показали, що у зв'язку із існуванням технологій виробництва, які чинять негативний вплив на довкілля і характеризуються високим рівнем ресурсоємності, в умовах переходу до сталого розвитку необхідно розробляти методичний підхід до оцінки застосовуваних і перспективних технологій виробництва, формування системи показників, а також удосконалення методик оцінки національного та регіонального екологічного стану, пов'язаного з процесами реструктуризації як легкої промисловості, так і інших галузей економіки України.

Однією із основних умов при створенні нових технологій є врахування екологічної безпеки, відновлення природних ресурсів на основі: комплексного дослідження екологічних наслідків здійснення запрограмованої діяльності в регіоні, ретельного вивчення можливих альтернатив досягнення тієї чи іншої мети; аналізу ефективності

передбачуваних заходів щодо екологічної безпеки, запобігання виникненню аварійних ситуацій; посилення екологічних пріоритетів у процесі прийняття господарських рішень.

Особливо важливого значення при цьому набуває ресурсозбереження, яке виступає як фактор раціоналізації природокористування, що дозволяє не лише отримати максимальний кінцевий народногосподарський результат при мінімальному використанні природних ресурсів, а й запобігає забрудненню довкілля. Ресурсозбереження має подвійну спрямованість: з одного боку, формування сучасної економічної системи вимагає повного та ощадного використання всіх видів ресурсів, а з іншого – є необхідною умовою раціоналізації природокористування. Центральною ланкою ресурсозбереження є використання сировинних ресурсів.

Результатом теоретичного пошуку стала методика еколого-економічної оцінки технологій виробництва, яка включає низку етапів [650].

На першому етапі аналізується відносний рівень ресурсоємності існуючих технологій. На цьому етапі на основі отриманої інформації про витрати матеріальних та енергетичних ресурсів при застосуванні різних технологій розраховуються одиничні й групові показники відносного рівня їх ресурсоємності.

Одиничні показники відносного рівня ресурсоємності технологій, які є дестимуляторами, визначаються шляхом стандартизації відносно еталонного значення, за формулою:

$$q_{ij} = \frac{p_i^{em}}{p_{ij}}, \quad (7.1)$$

де p_i^{em} – витрати i виду ресурсу в натуральних одиницях при застосуванні еталонної технології; p_{ij} – витрати i виду ресурсу в натуральних одиницях при застосуванні j технології.

Групові показники відносного рівня ресурсоємності технологій визначаються способом адитивної згортки одиничних показників:

$$R_j = \sum q_{ij} \cdot \alpha_i, \quad (7.2)$$

де α_i – вагомість i -го виду ресурсу.

Вагомість одиничних показників α_i , які характеризують відносний рівень ресурсоємності технології за різними складовими, визначається як частка витрат i виду ресурсу в загальній сумі витрат на всі використані ресурси:

$$\alpha_i = z_i / \sum_{i=1}^n z_i, \quad (7.3)$$

де z_i – витрати⁹ i виду, грн.

На другому етапі визначається відносний рівень впливу технологій на природне середовище. Для цього використовуються формули, запропоновані на першому етапі. Але у цьому разі умовні позначення у формулах (7.1)–(7.3) набувають іншого змісту, а саме: q_{ij} – відносні одиничні показники впливу технологічного процесу на навколишнє природне середовище при використанні j технології; p_i^{em} – вміст i виду забруднюючої речовини при застосуванні еталонної технології; p_{ij} – вміст i виду забруднюючої речовини при застосуванні j технології; R_j – відносні групові показники техногенного впливу технології на навколишнє природне середовище при використанні j технології; α_i – вагомість i виду забруднюючої речовини.

З огляду на особливості зазначеного етапу розрахунку, вагомість показників пропонується визначати, виходячи з класу небезпеки та шкідливості речовини, методом рангової оцінки.

На третьому етапі аналізуються альтернативні технології та проводиться їх ранжування в порядку зменшення пріоритетності щодо їх виробничого застосування, враховуючи досягнення стратегічної мети – мінімізації впливу на природне середовище та зниження ресурсоемності. Проведені дослідження дають змогу впорядкувати аналізовані технології за їх пріоритетністю щодо досягнення поставлених цілей – екологічних, економічних, еколого-економічних.

Отже, запропонована методика дає змогу обирати технології, які відповідають цілям еколого-орієнтованого розвитку підприємств шкіряної промисловості. Реалізація названих цілей можлива шляхом заміни існуючої технології на новітню екологічно орієнтовану технологію, яка разом із розробленням і реалізацією екологічно орієнтованої стратегії надасть підприємству ряд конкурентних переваг. Вони проявляються в ефективному використанні ресурсів, покращенні інформаційної підтримки; гарантіях виконання вимог дійсного й майбутнього законодавства; покращенні якості продукції; зниженні плати за страхування; скороченні негативних наслідків екологічних ризиків; покращенні відносин із місцевим населенням; зменшенні фінансових платежів і санкцій тощо.

⁹ Розраховуються як добуток ціни за одиницю ресурсу C_i та норми його витрати H_e .

Таким чином, еколого-економічна оцінка сучасних технологій виробництва має велике значення в умовах переходу економіки України до сталого розвитку, оскільки є не лише базою для обґрунтування та відбору інноваційних проектів з урахуванням рівня стратегічної важливості економічних, екологічних і соціальних питань, але й підґрунтям для екологічно орієнтованого розвитку на основі ресурсоощадності та зниження негативного впливу на довкілля. Для цього використовують сучасні методи розв'язання виробничих і управлінських завдань на основі ефективного використання ресурсо-виробничого потенціалу шляхом упровадження інноваційних природо-, енерго-, ресурсозберігаючих, безвідходних чи маловідходних технологій, екологічно безпечної організації виробничих процесів і технічного переозброєння виробництва.

Методологічні положення щодо еколого орієнтованого розвитку підприємств легкої промисловості були реалізовані на шкіряному підприємстві «Чинбар», що дало можливість сертифікувати виробництво і продукцію за міжнародними сертифікатами серії ISO 9001:2008 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001:2006 «Системи екологічного керування».

ПІСЛЯМОВА

В ринкових умовах розвитку національного господарства, особливо після вступу України у світову організацію торгівлі, суттєво зростають вимоги щодо конкурентності товарів і технологій їх виробництва. Вступ України в СОТ дав можливість розширити ринки збуту товарів національного виробництва за умови витримки конкуренції інших виробників як на зовнішніх, так і на внутрішніх ринках. В зв'язку з цим розроблені й впроваджені у промисловість ресурсозбережні маловідходні технології виробництва шкір та хутра можуть мати значні перспективи. Це обумовлено, в значній мірі тим, що такі технології пов'язані безпосередньо з виготовленням взуттєвих товарів масового і спеціального призначення та утилізацією вторинних ресурсів відповідного виробництва, маркетингом сировини, матеріалів і виробів.

Висока ефективність використання дефіцитної натуральної сировини згідно з розробленими технологіями також досягнута за рахунок зменшення товщини шкіряних матеріалів з 1,8-1,2 до 1,3-0,9 мм при збереженні їх високих якісних показників. Мінімізація товщини шкіряних матеріалів відкриває перспективи збільшення виходу площі натуральних матеріалів до 30 % за рахунок потрійного розшарування шкур тварин великих мас. При цьому значні перспективи мають дубльовані матеріали для одягово-галантерейних виробів на основі шкіряного напівфабрикату товщиною 0,5-0,6 мм і тканого матеріалу з ворсовою лицьовою поверхнею.

Поряд з шкіряними і хутровими матеріалами та виробами масового призначення для більш широкого використання мають технології виробництва спеціальних видів шкіри та виробів. Зокрема це стосується шкір і хутра медичного призначення, шкір меблевих, автомобільних тощо, взуттєвих виробів, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості, радіаційної небезпеки, знижених і підвищених температур та інших.

Результати антропометричних досліджень стоп людей різних вікових груп і технологічних досліджень формування взуттєвих виробів можуть бути використані для розширення асортименту нових моделей шкіряних виробів. Підвищенню конкурентноздатності шкіряних і хутрових матеріалів та виробів, в значній мірі, сприяє ефективний маркетинг, що передбачає сегментування ринку з врахуванням асортименту товарів, їх вартості та матеріального рівні споживачів. При цьому розроблені наукові принципи маркетингу можуть використовуватись в інших галузях виробництва.

Економічна перспективність розроблених технологій обумовлена в значній мірі їх екологічною спрямованістю внаслідок суттєвого скорочення витрат хімічних матеріалів другого класу небезпеки чи повного виключення їх з технологічного циклу та зменшенням вмісту продуктів деструкції кератину в промислових стоках у 38-40 раз і зниженням навантаження на очисні споруди та витрат на їх експлуатацію. Запропонована методика розрахунку економіко-екологічної ефективності розроблених технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів може бути використана в інших галузях промисловості.

Результати проведених комплексних наукових досліджень, розроблених і впроваджених у промисловість технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів, виробів з них, утилізації вторинних ресурсів, маркетингових досліджень внутрішнього і зовнішнього ринків сировини, матеріалів і виробів, повністю відповідають нинішній стратегії промислового розвитку України.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.] : монографія. – К. : Фенікс, 2011.
 Ч. I : Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигицький ; за ред. А. Г. Данилковича. – 437, [3] с.
- Ч. II : Теоретичні та практичні аспекти створення конкурентоспроможних виробів взуттєвої та шкіргалантерейної галузі / С. С. Гаркавенко, І. М. Грищенко, В. П. Коновал, М. Є. Скиба ; за ред. С. С. Гаркавенко. – 303, [1] с.
2. Данилкович А. Г. Експертиза шкіри та хутра : навч. посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2005. – 233, [1] с.
3. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 578, [2] с.
4. Сертифікація систем якості та продукції в легкій промисловості : монографія / М. П. Березненко, Н. Г. Савчук, С. М. Березненко, В. І. Ліщук, Н. М. Сологуб. – К. : Логос, 1996. – 229, [3] с.
5. Ліщук В. І. Менеджмент конкурентоспроможності шкіряного виробництва : монографія / Ліщук Віктор Іванович. – К. : Фенікс, 2005. – 128, [4] с.
6. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – К. : Вища школа, 1995. – 186, [2] с.
7. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 743, [1] с.
8. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра : навч. посібник / Е. Є. Касьян. – К. : КДУТД, 2001. – 251, [1] с.
9. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – [2 видан.]. – К. : Фенікс, 2007. – 310, [1] с.
10. Lischuk V. I. Transformation of the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / V. I. Lischuk, V. P. Plavan, A. G. Danilovich // Proceedings of the estonian academy of sciences. Engineering. – 2006. – № 12/3-1. – Р. 188-198.
11. Данилкович А. Г. Структура і хімічна активність колагену і кератину в технологічних процесах / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, О. Г. Жигицький // Легка промисловість. – 2011. № 2. – С. 27-30.
12. Ліщук В. І. Структурні перетворення колагену дерми під час формування голини та шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигицький // Легка пром-сть. – 2005. – № 4. – С. 51-54.
13. Ліщук В. І. Проблема зневолошування шкур ссавців зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигицький // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 109-115.
14. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2002. – № 1. – С. 182-185.
15. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навчальний

- посібник / А. Г. Данилкович. – К. : КДУТД, 1999. – 427, [1] с.
16. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха : [учеб. пособие для вузов] / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 412, [2] с.
 17. Цеменко І. Р. Дослідження процесу наповнювання шкіри хромового методу дублення кополімером ксантан-акриламід / І. Р. Цеменко, Г. В. Цеменко, А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик // Вісник КНУТД. – 2006. – № 4. – С. 63-67.
 18. Наповнювання хромової шкіри кополімером ксантан-акриламід / І. Р. Цеменко, Г. В. Цеменко, А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик // Вісник КНУТД. Збірник наук. праць ювіл. Міжнар. НТК, 2006, № 2, с. 59-60.
 19. Цеменко І. Р. Кополімер ксантанакриламід-колаген-сполуки хрому. Дослідж. в системі методом ІЧ-спектр / І. Р. Цеменко, Г. В. Цеменко, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 100-103.
 20. Лищук В. И. Формирование структуры голя для кожи бесхромо-вого дубления / В. И. Лищук // Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование. – Республика Бурятия, Улан-Удэ : Вост.-Сиб. гос. технол. ун-т. – 2010. – С. 112-118.
 21. Ліщук В. І. Еволюція волокнистої структури дерми у зольно-дубильних процесах виробництва шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 265-271.
 22. Ліщук В. І. Шкіряний напівфабрикат. Дослідження сорбційних властивостей і пористої структури / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 75-82.
 23. Lischuk V. I. The study of corium collagen physical-chemical transformations in hide and leather marking up / V. I. Lischuk, A. G. Danilkovich, A. G. Zhygotsky // III International Scientific Conference : Light industry- fibrous materials. 17-18.11.2005 Radom, 2005. – P. 187-194.
 24. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Загальні принципи постановки проблеми / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 6. – С. 88-94.
 25. Ліщук В. І. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкур тварин / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – С. 180-185.
 26. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Моделювання процесу зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 201-209.
 27. Ліщук В. І. Експериментальне моделювання процесу зоління зневолошеної сировини великої рогатої худоби / В. І. Ліщук // Вісник КНУТД. – 2010. – № 2. – С. 60-64.
 28. Лищук Виктор Иванович. Научные основы технологий отмочувально-зольных процессов у производстве кожи : автореф. дис. ... доктора технических наук : спец. 05.18.18 «Технология взуття, шкіряних виробів і хутра» / Лищук Виктор Иванович ; Киевский націон. ун-т технологій та дизайну. – К., 2011. – 39 с.
 29. Ліщук В. І. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 2. – С. 59-68.
 30. Лищук В. И. Влияние основных параметров отмочно-зольных процессов на качество голя / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов.

- Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 4. – С. 36-39.
31. Ліщук В. І. Особливості виробництва шкір для спортивного взуття / В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 1989. – № 1. – С. 27.
 32. Протиплісенева обробка шкіряного напівфабрикату з використанням вітчизняного препарату / В. І. Ліщук, М. М. Олійник, В. І. Мась, С. Л. Івашкевич // Легка промисловість. – 2001. – № 1. – С. 44-45.
 33. Яценко М. В. Особливості забезпечення формостійкості виробів із натуральної шкіри / М. В. Яценко, М. П. Березненко, В. І. Ліщук // Вісник КНУТД. – 2006. – № 5. – С. 104-109.
 34. Данилкович А. Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі : навчальний посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2010. – 294, [2] с.
 35. Резанова В. Г. Поліпропіленові мікрОВОлокна. Оптимізація складу суміші для формування / В. Г. Резанова, М. В. Цебренко, А. Г. Данилкович // Хіміч. пром. України. – 2004. – № 5. – С. 47-50.
 36. Лищук В. И. Влияние некоторых параметров отмочно-зольных операций на аминокислотный состав коллагена дермы / В. И. Лищук, Н. Н. Олейник // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 3. – С. 45-48.
 37. Раціоналізація процесу зоління / В. І. Ліщук, В. І. Журавський, М. М. Олійник // Легка промисловість. – 1989. – № 2. – С. 33-34.
 38. Ліщук В. І. Регулювання властивостей голини / В. І. Ліщук, В. І. Журавський, М. М. Олійник // Легка промисловість. – 1989. – № 4. – С. 26-27.
 39. Лищук В. И. Поглощение минеральных веществ кожей при золении / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Кожев.-обувная пром. – 1991. – № 2. – С. 29-31.
 40. Сакалова Г. В. Дослідження амінокислотного складу відпрацьованих зольних рідин / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – С. 145-148.
 41. Пат. на КМ № 33803 Україна. Пристрій для визначення об'єму фізичних тіл / Цимбаленко О. П., Данилкович А. Г., Бехарський В. И. [та ін.] ; заявл. 13.03.08 ; опубл. 10.07.08, Бюл. № 13.
 42. Ліщук В. І. Деформаційні властивості голини і готової шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка пром. – 2005. – № 2. – С. 51-53.
 43. Лищук Виктор Иванович. Разработка ресурсосберегающей малоотходной технологии отмочно-зольных процессов в производстве хромовых кож : автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технология кожи и меха» / Лищук Виктор Иванович ; Киевский технол. ин-т лёгкой пром-сти. – М., 1990. – 22 с.
 44. Лищук В. И. Термостойкость голя для кож хромового дубления / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 6. – С. 35-38.
 45. Ліщук В. І. Внедрение ресурсо- и трудосберегающей технологии на кожевенном предприятии в условиях новых методов хозяйствования / В. І. Ліщук // Кожев.-обувная пром. – 1990. – № 4. – С. 47-49.
 46. Ліщук В. І. Особливості зоління мокросоленої сировини / В. І. Ліщук // II Міжнародна науково-практична конференція : тези доповідей конф. «Сучасні екологічно-безпечні виробництва шкіри та хутра». – К : КНУТД, 2005. – С.10-11.

47. Ліщук В. І. Обґрунтування необхідності удосконалення типової технології зневолошування–зоління / В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич // Зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 62-63.
48. А. с. № 1396610. Способ обработки кожевенного сырья / Олейник Н. Н., Пономарев С. Г., Журавский В. А., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 22.07.86 ; зарегистрир. 15.01.88.
49. А. с. № 1583445. Способ выработки кож / Олейник Н. Н., Журавский В. А., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 11.03.88 ; опубл. 07.08.90, Бюл. № 29.
50. Лищук В. И. Оценка качества новой технологии отмочно-зольных процессов / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 5. – С. 68-71.
51. Влияние содержания метилольных групп в фенолоформальдегид-ном олигомере на свойства полиамидо-феноло-формальдегидных композиций / Л. Н. Марченко, Н. С. Сорокина, А. Г. Данилкович [и др.] // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1971. – Том XIV. – Выпуск 7. – С. 1092-1095.
52. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : 2 вид., перероб. і доп. : навч. посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2006. – 338, [2] с.
53. Пат. на КМ № 68772 А Україна. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини / Стрембулевич Л. В., Ліщук В. І., Бехарський В. Й. [та ін.] ; заявл. 23.10.03 ; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.
54. Стрембулевич Л. В. Дослідження амінокислотного складу волосу / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. – 2004. – № 4. – С. 63-66
55. Ліщук В. І. Дослідження впливу формальдегіду на амінокислотний склад відпрацьованих зольних розчинів / В. І. Ліщук // Легка пром-сть. – 2005. – № 1. – С. 45-47.
56. Стрембулевич Л. В. Дослідження взаємодії компонентів імунізацій-ного розчину з кератином волосу / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. – 2004. – № 1. – С. 46-49.
57. Вплив формальдегіду на цілісність і неушкодженість структури волосу в процесі зневолошування : тези II міжнар. наук.-практ. конф. [«Сучасні екологічно-безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (10-11 березня) / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. С. Твердохліб, В. Й. Бехарський // Тези II міжнар. наук.-практ. конф. – К. : КНУТД. – 2005. – С. 14-15.
58. Ліщук В. І. Екологічні аспекти зневолошування-зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук // Вісник ХНУ. – 2005. – Ч. I. – № 5. – С. 103-106.
59. Панасюк І. В. Результати проведення експрес-оцінки екологічного менеджменту та аудиту ЗАТ «Чинбар» / І. В. Панасюк, Н. С. Данилевич, В. І. Ліщук // зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 129-131.

60. Оптимізація процесу зневолошування-зоління шкіряної сировини / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський, Г. В. Цеменко // Легка пром-сть. – 2004. – № 1. – С. 41-42.
61. Ліщук В. І. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 3. – С. 73-76.
62. Ліщук В. І. Сучасні напрямки переробки шкіряної сировини нових екзотичних видів / В. І. Ліщук, В. П. Плавач, С. Л. Івашкевич // Легка промисловість. – 2001. – № 4. – С. 44-45.
63. Ліщук В. І. Застосування каоліну в технології зневолошування-зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук // Вісник КНУТД. – 2005. – № 4. – С. 41-46.
64. Сакалова Г. В. Дослідження амінокислотного складу відпрацьованих зольних рідин / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник КНУТД. – 2001. – № 1. – С. 153-155.
65. Сакалова Г. В. Вдосконалення безвапняного отримання голини / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 73-74.
66. Ліщук В. І. Технологічні особливості зневолошування-зоління пігментованих шкур / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД : збірник наук. праць ювілейної міжнар. конф. «Інноваційні технології – майбутнє України». – 2005. – № 5. – Т. 2. – С. 120-121.
67. Патент 36801 А Україна. Спосіб обробки шкіряної сировини / Сакалова Г. В., Ліщук В. І., Журавський В. А. ; заявл. 10.02.2000 ; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.
68. Пат. на КМ № 51940 Україна. Спосіб визначення ємності електролітичного розчину / Цимбаленко О. П., Злотенко Б. М., Данилкович А. Г., Матвієнко О. А. ; заявл. 21.01.10 ; опубл. 10.08.10, Бюл. № 15.
69. Ліщук В. І. Щодо ефекту пігментації волосяного покриву під час зневолошування шкур великої рогатої худоби / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигочський // Легка пром. – 2005. – № 3. – С. 41-43.
70. Ліщук В. І. Розробка екотехнології відмочувально-зольних процесів для виробництва шкір безхромового методу дублення / В. І. Ліщук // Зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 21-22.
71. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління / В. І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2007. – № 1. – С. 37-39.
72. Тарасенко І. О. Методичні підходи до еколого-економічної оцінки відмочувально-зольних технологій виробництва шкіри / І. О. Тарасенко, О. О. Стукал, В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка пром-сть. – 2006. – № 3. – С. 43-45.
73. Тарасенко І. О. Порівняння якості шкіряного напівфабрикату «Краст», отриманого за різними відмочувально-зольними технологіями / І. О. Тарасенко, В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2006. – № 4. – С. 31-33.
74. Катрич В. М. Екологічна чистота продукція шкіряно-взуттєвої галузі: проблеми та перспективи / В. М. Катрич, А. Г. Данилкович // Зб. матеріалів 1-ї

- Міжнародної конф. молодих вчених (Запоріжжя, 28-30.09.05). – Запоріжжя : – 2005. – С. 178-181.
75. Івашкевич С. Л. Нові українські технічні умови для шкіряників / С. Л. Івашкевич, В. А. Журавський, В. І. Ліщук // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 52-54.
 76. Напівфабрикат протейновий. Технічні умови : ГСТУ 46.048-03. – [чинний від 15.10.03] / Л. М. Борисенко, А. Ф. Ображей, В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич. – К. : Держстандарт України, 2003. – 8 с.
 77. Екологічно чисті технології легкої промисловості на основі використання активованих водних розчинів / Б. М. Злотенко, А. Г. Данилкович, О. О. Романюк, О. А. Матвієнко // Вісник КНУТД. – 2008. – № 1. – Т. 2. – С. 127-130.
 78. Касьян Е. Є. Розрахунки у шкіряному та хутровому виробництві : навч. посібник / Е. Є. Касьян. – К. : КНУТД, 2002. – 307, [1] с.
 79. Данилкович А. Г. Особливості формування шкіри в зольно-дубильних процесах / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 80-84.
 80. Ліщук В. І. Екологічно орієнтовані технології відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Легка пром-сть. – 2011. – № 4. – С. 40-42.
 81. Пат. на КМ 12056 Україна. Препарат для обробки шкіряної та хутрової сировини / Ліщук В. І., Бехарський В. І., Данилкович А. Г. ; заявл. 26.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
 82. Пат. на КМ 12055 Україна. Спосіб зневолошування шкіряної сировини / Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. ; заявл. 26.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
 83. Пат. на КМ 11907 Україна. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини / Ліщук В. І., Данилкович А. Г. ; заявл. 07.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
 84. Пат. на КМ № 60836 Україна. Спосіб відмочування хутрової сировини / Савченко Г. В., Злотенко Б. М., Данилкович А. Г. [та ін.] ; заявл. 27.12.10 ; опубл. 25.06.11, Бюл. № 12.
 85. Данилкович А. Г. Перетворення гідроксосульфатохромових комплексів при дубленні / А. Г. Данилкович, П. Г. Нагорний // Украинский химический журнал. – 2002. – Т. 68. – № 8. – С. 78-80.
 86. Данилкович А. Г. Применение маскирующего вещества "Bascal S" в процессе выделки кож / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1985. – № 4. – С. 55-59.
 87. Данилкович А. Г. Взаємодія алкілкарбоксиетаноламінів з колагеном в присутності сполук хрому (III) / А. Г. Данилкович // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2000. – № 1. – С. 62-65.
 88. Касьян Э. Е. Отечественные полифункциональные ускорители пропитки для грунтования кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. И. Стадник // Кожев.-обувная пром. – 1987. – № 2. – С. 41-44.
 89. Касьян Э. Е. Спектроскопическое исследование взаимодействия алкилкарбоксиетаноламинов с коллагеном / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Кожев.-обувная пром. – 1988. – № 3. – С. 53-55.
 90. Данилкович А. Г. Применение водорастворимых продуктов переработки нефти в процессе дубления дермы / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, Б. С. Григорьев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 2. – С. 76-79.

91. Данилкович Анатлій Григорович. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій формування структури шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах : автореф. дис. ... доктора технічних наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / Данилкович Анатлій Григорович ; Київський держ. ун-т технологій та дизайну. – К., 2000. – 41 с.
92. Данилкович А. Г. Взаимодействие водорастворимых продуктов переработки нефти с коллагеном и соединениями хрома / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 2. – С. 79-82.
93. Данилкович А. Г. Взаємодія складних змішаних ефірів аліфатичних і нафтових кислот з колагеном та кератином / Данилкович А. Г. // Сб. тр. Всеукраїнської науково-технічної конференції «Проблеми легкої і текстильної пром-сти на порозі нового віка». – Херсон : ХГТУ, 1999. – С. 38-40.
94. Данилкович А. Г. Изучение взаимодействия в системе желатин-хром-жир / А. Г. Данилкович, Т. Э. Гаджиев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 5. – С. 86-89.
95. Термографические исследования модифицированного гольевого порошка / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигецкий, Т. С. Шостак, И. Т. Шкаранда // Технол. лёгкой пром. – 1984. – № 2. – С. 57-60.
96. Данилкович А. Г. Оптимизация режима процесса дубления дермы с применением водорастворимых продуктов переработки нефти / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 1. – С. 47-50.
97. Андреева О. А. Использование этиленгликолевых эфиров для выработки кож хромового дубления / О. А. Андреева, А. Г. Данилкович, И. М. Заика // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1987. – № 5. – С. 68-75.
98. А. с. № 1070169. Способ выделки кожи / Данилкович А. Г., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т. [и др.] ; заявл. 24.06. 82 ; опубл. 30.01.84, Бюл. № 4.
99. А. с. № 1074906. Способ выделки кожи / Данилкович А. Г., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т. [и др.] ; заявл. 23.06.1982 ; опубл. 1984, Бюл. № 7.
100. Пат. № 29352 А Україна. Пристрій для електрохімічної обробки стоків вод / Журавський В. А., Ліщук В. І., Голубев А. В., Плавач В. П. [та ін.] ; заявл. 01.06.98 ; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.
101. Гаджиев Т. Э. Обработка меховых овчин этиленгликолем эфиром в процессе пикелевания / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1986. – № 3. – С. 52-54.
102. Влияние состава жировой композиции на свойства волосяного покрова овчин / А. Г. Данилкович, Т. Э. Гаджиев, Б. С. Григорьев, А. Н. Беседин // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1991. – № 2. – С. 38-42.
103. Данилкович А. Г. Оптимизация состава жирующей композиции с применением микроЭВМ // А. Г. Данилкович, А. И. Плетнёв // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1984. – № 4. – С. 84-86.
104. Данилкович Анатлій Григорович. Інтенсифікація процесу хромового дублення водорастворимими продуктами переробки азербайджанських нафть : дис. ... кандидата техніч. наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / Данилкович Анатлій Григорович ; Київський держ. ун-т технологій та дизайну. – К., 2000. – 41 с.

- меха» / Данилкович Анатлій Григорович ; Киевский ин-т легкой пром-сти. – К., 1983. – 162 с.
105. А. с. № 1289884. Состав для жирования меховых шкур / Гаджиев Т. Э., Бехарский В. И., Данилкович А. Г. [и др.] ; заявл. 29.04.85 ; опубл. 15.02.87, Бюл. № 6.
 106. А. с. № 1433984. Способ жирования кож / Львова А. Н., Хорькова Е. С., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 19.11.86 ; опубл. 01.07.88, Бюл. № 40.
 107. А. с. № 1507800. Состав для жирования меховых шкур / Гаджиев Т. Э., Данилкович А. Г., Григорьев Б. С. [и др.] ; заявл. 30.12.87 ; опубл. 15.09.89, Бюл. № 34.
 108. Пат. на КМ № 62714 Україна. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Олійник М. М. ; заявл. 08.02.11 ; опубл. 12.09.2011., Бюл. 17.
 109. А. с. № 1513915. Способ жирования кож / Дербаремдикер М. Л., Панькин Н.М., Руденко А. П, Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 21.07.87 ; зарегист. 08.06.89.
 110. А. с. № 1575581. Способ для жирования кож / Дербаремдикер М. Л., Литвинова Г. В., Руденко А. П, Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 10.10.88 ; зарегист. 01.03.90.
 111. Данилкович А. Г. Применение водорастворимых продуктов переработки нефти при беспикельном дублении / А. Г. Данилкович // Кожев. и мехов. пром. – 1983. – № 3. – С. 4-5.
 112. Данилкович А. Г. Беспикельное дубление шкур крупного рогатого скота соединениями хрома (III) / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 3. – С. 75-79.
 113. Данилкович А. Г. Изучение свойств кожи, полученной с применением водорастворимых продуктов переработки нефти / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, В. И. Бехарский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1984. – № 3. – С. 67-69.
 114. Данилкович А. Г. Вплив безпикельного дублення голини на якість шкіри / А. Г. Данилкович, А. Н. Ноженко // Легка пром-сть. – 1985. – № 3. – С. 56.
 115. Данилкович А. Г. Применение микрокалькуляторов при оптимальном планировании процесса дубления дермы / А. Г. Данилкович, А. И. Плетнёв // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 3. – С. 79-84.
 116. Данилкович А. Г. Особливості взаємодії гідроксосульфатохромових комплексів з коллагеном / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2001. – № 1. – С. 151-152.
 117. А. с. № 1500679. Способ получения хромсинтанового дубителя / Островский Ю. М., Аброков Ф. А., Григорьев Б. С., Данилкович А. Г. [и др.] ; заявл. 15.04.89 ; опубл. 1989, Бюл. № 30.
 118. Пат. № 2017823 РФ. Способ получения хромового дубителя / Цимбаленко О. П., Данилкович А. Г., Журавский В. А. [и др.] ; заявл. 04.03.91 ; опубл. 15.08.94, Бюл. № 15.
 119. Пат. № 2017824 РФ. Способ получения хромового дубителя / Цимбаленко О. П., Данилкович А. Г., Журавский В. А. ; заявл. 04.03.91 ; опубл. 15.08.94, Бюл. № 15.

120. А. с. № 1602874. Способ выделки кож / Минаева Л. В., Лищук В. И. ; заявл. 28.07.87 ; опубл. 30.10.90, Бюл. № 40.
121. Пат. № 1831501 РФ. Способ обработки кож / Глубиш П. А., Прихнич П. Ф., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 02.07.91 ; опубл. 30.07.93, Бюл. № 28.
122. Данилкович А. Г. Розробка технології аніонно-катіонного дублення дерми шкур / А. Г. Данилкович // Вісник Херсон. держ. техніч. унів. – 2001. – № 4. – С. 343-344.
123. Данилкович А. Г. Розробка технології сухого дублення недвоєної голини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, А. Г. Петрань // Вісник Державної акад. легкої пром-ті України. – 1999. – № 2. – С. 170-173.
124. Данилкович А. Г. Формування шкіри з недвоєної голини / А. Г. Данилкович // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 5. – С. 28-30.
125. Данилкович А. Г. Исследование влияния жирующих веществ на свойства меховой овчины / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1987. – № 3. – С. 60-64.
126. Совершенствование процесса жирования меховых овчин / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда, О. П. Цимбаленко // Технол. лёгкой пром. – 1985. – № 1. – С. 54-58.
127. Гаджиев Т. Э. Совершенствование процесса жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Кожев.-обувная пром. – 1989. – № 8. – С. 55-59.
128. Данилкович А. Г. Оценка качества меховых овчин, выделанных с применением новых жирующих составов / А. Г. Данилкович, Т. Э. Гаджиев, Б. С. Григорьев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1991. – № 2. – С. 42-45.
129. А. с. № 1511278. Способ обработки меховых овчин / Гаджиев Т. Э., Данилкович А. Г., Григорьев Б. С. [и др.] ; заявл. 30.12.87 ; опубл. 30.09.89, Бюл. № 36.
130. Пат. № 36805А Україна. Спосіб дублення хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.
131. Гаджиев Т. Э. Применение жирующих веществ сложнэфирного типа для обработки меховой овчины / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 2. – С. 64-67.
132. Гаджиев Т. Э. Совершенствование жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, А. В. Брус // Кожев.-обувная пром. – 1989. – № 11. – С. 50-53.
133. Гаджиев Т. Э. Оптимизация состава и режима процесса жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович // XIV Международный конгресс специалистов меховой промышленности, г. Алма-Ата, 4-7 сентября 1990 г. : сб. тезисов и докладов. – М. : ЦНИИТЭИлегпром, 1990. – С. 81-86.
134. Гаджиев Т. Э. Влияние состава жирующей композиции на качество меховых овчин // Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, А. И. Плетнев // Кожев.-обувная пром. – 1990. – № 7. – С. 53-56.
135. Гаджиев Т. Э. Оптимизация состава и режима процесса жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович // Кожев.-обувная пром. – 1991. – № 4. – С. 19-22.
136. Данилкович А. Г. Фізико-механічні властивості овчин, жированих гліколевіми естерами / А. Г. Данилкович // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2002. – № 1. – С.

150-152.

137. Данилкович А. Г. Розробка складу жирової композиції з використанням симплексно-гататого методу в псевдокоординатах / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Вісник КДУТД. – 2001. – № 3. – С. 148-150.
138. Данилкович А. Г. Взаємодія складних змішаних ефірів аліфатичних і нафтонових кислот з колагеном та кератином / А. Г. Данилкович // Проблеми лёгкой и текстильной пром-сти Украины. – 1999. – № 2. – С.59-63.
139. Данилкович А. Г. Розробка технології дублення-жирування хутрової овчини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Проблеми лёгк. и текст. пром-сти Украины. – 2000. – № 3. – С. 82-84.
140. Данилкович А. Г. Вплив ультрафіолетового опромінювання на фізико-механічні властивості шкірної тканини хутрового кроля / А. Г. Данилкович, О. В. Калашник, О. Г. Жигецький // Світлотехніка та електроенергетика. – 2009. – № 3. – С. 34-38.
141. Данилкович А. Г. Формування властивостей шкурок хутрового кроля шляхом оптимізації УФ-технології / А. Г. Данилкович, Н. В. Омельченко, О. В. Калашник // Зб. наук. праць «Товарознавчий вісник», Луцький нац.техн. ун-т. – 2011. – Вип. 3. – С. 84-88.
142. Тарасенко І. О. Визначення якості хутрового напівфабрикату, отриманого за еколого-орієнтованими технологіями оздоблення / І. О. Тарасенко, А. Г. Данилкович, О. П. Цимбаленко // Легка пром-сть. – 2008. – № 4. – С. 38-39.
143. Данилкович А. Г. Новий метод визначення об'єму фізичних тіл / О. П. Цимбаленко, А. Г. Данилкович, В. І. Бехарський // Вісник КНУТД. – 2008. – № 1. – С. 358-359.
144. Використання препарату ЕПАА для наповнення шкір хромового методу дублення для верху взуття / І. Р. Цеменко, В. І. Ліщук, В. А. Журавський, Р. І. Гвоздяк // Вісник КНУТД. – 2002. – № 2. – С. 103-106.
145. Пат. № 29014 А Україна. Спосіб вичинки хутрових шкур / Мокроусова О. Р., Журавський В. А., Данилкович А. Г. [та ін.] ; заявл. 03.12.97 ; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.
146. Пат. на КМ № 40731 Україна. Спосіб обробки шкур / Данилкович А. Г., Калашник О. В., Омельченко Н. В. ; заявл. 03.11.08 ; опубл. 27.04.09, Бюл. № 8.
147. Пат. № 36806 А Україна. Спосіб обробки хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.
148. Реш. о выдаче пат. по заявке № 5031955 РФ. Способ выделения шубных овчин / Олейник Н. Н., Ярема З. П., Денисенко Н. И., Данилкович А. Г. [и др.] ; заявл. 12.03.92.
149. Оценка прочности клеевых скреплений обуви термопластичным клеем / Н. С. Сорокина, М. П. Котов, А. Г. Данилкович, Р. В. Коваленко // Кожев.-обувная пром. – 1970. – № 7. –С. 43-45.
150. Духота В. Ф. Исследование морозостойкости полиэфируретана на основе полидиэтиленгликольадипинатов / В. Ф. Духота, А. Г. Данилкович, Л. Н. Складьевская // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1971. – № 4. – С. 50-55.
151. О паропроницаемости гидрофильных полиуретановых плёнок / В. Ф. Духота, Л. Н. Складьевская, А. Г. Данилкович, Г. Б. Цыцарева // Изв. ВУЗов. Технол.

- лёгк. пром. – 1972. – № 1. – С. 40-45.
152. Сорокина Н. С. Разработка рецептуры полихлоропропенового клея для одноразового нанесения / Н. С. Сорокина, А. Г. Данилкович, Р. В. Коваленко // Кожев.-обувная пром. – 1985. – № 4. – С. 19-21.
 153. Касьян Э. Е. Свойства акриловых плёнок, модифицированных водорастворимым продуктом переработки нефти / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. Г. Жигецкий // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1986. – № 4. – С. 68-72.
 154. Касьян Э. Е. Использование алкилкарбоксиэтаноламинов в покрывном крашении кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обувная пром. – 1990. – № 9. – С. 29 – 32.
 155. Касьян Э. Е. Модификация полиакрилатов алкилкарбоксиэтанол-аминами / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1987. – № 6. – С. 78-80.
 156. Kasyan E. E. Modification of polyacrylates with alkylcarboxyethanol-amines / E. E. Kasyan, A. G. Danilkovich, A.A. Tsimbalenko // Internacional Polimer Science and Technology – 1988. – Vol. 15. – No. 4. – P. 33-34.
 157. Касьян Э. Е. Влияние алкилкарбоксиэтаноламинов на старение акриловых покрытий / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обувная пром. – 1990. – № 2. – С. 54-58.
 158. Оптимизация состава плёнокообразователя с помощью микроЭВМ / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко, А. И. Плетнёв // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1987. – № 1. – С. 58-62.
 159. Касьян Э. Е. Оптимизация процесса пропитывающего грунтования кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Кожев.-обувная пром. – 1987. – № 4. – С. 27-29.
 160. Касьян Э. Е. Взаимодействие алкилкарбоксиэтаноламинов с полиакрилатами / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, П. Л. Клименко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 3. – С. 49-53.
 161. Касьян Э. Е. Колориметрические исследования модифицированных полиакрилатов / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. А. Виленский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 4. – С. 59-62.
 162. Касьян Э. Е. Термографические исследования модифицированных полиакрилатов / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, Т. С. Шостак // Кожев.-обувная пром. – 1989. – № 11. – С. 46-48.
 163. Касьян Э. Е. Влияние алкилкарбоксиэтаноламинов на распределение полимера в коже при грунтовании / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обувная пром. – 1991. – № 11. – С. 32-34.
 164. Касьян Э. Е. Коллоидно-химические свойства акриловых грунтующих композиций, содержащих алкилкарбоксиэтаноламины / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. Г. Жигецкий // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 5. – С. 64-67.
 165. Взаимодействие анионных азокрасителей с коллагеном в присутствии соединений титана / А. Г. Данилкович, А. Г. Жигецкий, А. А. Горбачов, В. И. Аверкова // Украинский химический журнал. – 1998. – № 11. – С. 40-45.
 166. А. с. № 1233485. Состав пропитывающего грунта для кожи / Данилкович А. Г.,

- Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 06.07.84 ; зарегист. 22.01.86.
167. А. с. № 1307859. Состав для пропитки кожи / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 19.02.85 ; зарегист. 03.01.87
 168. Мокроусова О. Р. Відбілювання хромового напівфабрикату з використанням модифікованого оксиду титану (IV) / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 2. – С. 48-54.
 169. Адсорбция кислотных азокрасителей на гольевом порошке / Аверкова В. И., Данилкович А. Г., Горбачов А. А., Жигоцкий А. Г. // Сб. тр. по техн. химии. – К. : Українське хімічне товариство. – 1997. – С. 3-6.
 170. Касьян Э. Е. Вплив допоміжних матеріалів на процес фарбування хромових шкір / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 1992. – № 3. – С. 17.
 171. Данилкович А. Г. Исследование возможности многократного использования красильно-жировальных растворов в производстве кожи / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // Кожев.-обувная пром. – 1984. – № 11. – С. 6-8.
 172. Тарасенко І. О. Еколого-економічна оцінка технічних рішень фарбування хутра / І. О. Тарасенко, А. Г. Данилкович, О. П. Цимбаленко // Вісник ХНУ. – 2010. – № 2. – Т. 1. – С. 121-126.
 173. Влияние параметров процесса экстрагирования на выход таннидов из коры *асасия decurrens* Wallis / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович, Ю. М. Островский, А. В. Брус // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 3. – С. 70-73.
 174. Ндикумана Д. Взаимодействие таннидов коры чёрнодревесной акации Валлис с коллагеном / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 5. – С. 66-69.
 175. Ндикумана Д. Экстракт таннидсодержащего сырья Республики Бурунди / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович // Кожев.-обув. пром. – 1988. – № 10. – С. 73-75.
 176. Ндикумана Д. Применение экстракта чернодревесной акации Валлис для наполнения и додубливания кож хромового дубления / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович, Б. И. Меньшиков // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 1. – С. 48-52.
 177. Ндикумана Д. Свойства юфти обувной, выработанной с применением экстракта таннидсодержащего сырья Республики Бурунди / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 4. – С. 70-74.
 178. Данилкович А. Г. Распылительное обезвоживание растворов экстрактов / А. Г. Данилкович, Б. И. Меньшиков, Д. Ндикумана // Кожев.-обув. пром. – 1991. – № 3. – С. 29-31.
 179. Мд. Абдус Салам. Розробка процесу зоління козлини з використанням математичного моделювання / Мд. Абдус Салам, А. Г. Данилкович, В. А. Журавський // Легка промисловість. – 1994. – № 3. – С. 41-43.
 180. Мд. Абдус Салам. Розробка ресурсозберігаючої технології переробки козлини / Мд. Абдус Салам, А. Г. Данилкович, В. А. Журавський // Сучасні технології в легкій та текстильній промисловості. – Ч. 2. – К. : ДАЛПУ. – 1995. – С. 143-149.
 181. Кернер С. М. Кислотно-лужні властивості золів колагену як поліфункціонального матеріалу шкіряного виробництва / Кернер С. М., Глубіш П. А., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. // Вісті академії інженерних наук України. –

1995. – № 2. – С. 58-65.
182. Мокроусова О. Р. Композиційний матеріал на основі високодис-персних мінералів для наповнення шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 70-74.
 183. Тарасенко І. О. Показники якості для визначення конкуренто-спроможності шкіри / І. О. Тарасенко, А. Г. Данилкович // Формування ринкової економіки в Україні. Перехідна економіка: проблеми теорії і практики. – 1999. – Вип. 5. – С. 288-293.
 184. Тарасенко І. О. Комплексна оцінка якості шкіри як складової конкуренто-спроможності / І. О. Тарасенко, А. Г. Данилкович // Вісник Державної акад. легкої пром-ті України. – 2000. – № 3. – С. 110-114.
 185. Мокроусова О. Р. Наповнювальна здатність високодисперсних мінералів різної кристалічної структури / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, І. І. Марцін // Вісник КНУТД. – 2008. – № 2. – С. 34-43.
 186. Мокроусова О. Р. Наповнювання шкіряного напівфабрикату. Модифікування та використання бентонітових дисперсій / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник ХНУ. – 2008. – № 3. – С. 239-244.
 187. Мокроусова О. Р. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД, 2008, № . – С. 212-217.
 188. Мокроусова О. Р. Оптимизация процесса наполнения кож высокодисперсными минералами / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Кожа и мех в XXI веке. Технол., качество, экология, образование [V межд. конф. 14.18.09. 09]. – Улан-Удэ: ВСГТУ. – С. 109-112.
 189. Данилкович А. Г. Екологічна оцінка відвернутого збитку при використанні ресурсоенергозберігаючих технологій в шкіряно-хутровому виробництві / А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик // Зб. наук. праць SIET8-00 "Сучасні інформаційні та енергозберіг. технології життєзабезпечення людини". – 2000. – Вип. 8. – С. 82-85.
 190. Данилкович А. Г. Наполнение кожаного полуфабриката хромсодержащим белковым гидролизатом / А. Г. Данилкович, П. А. Глубиш, А. Г. Жигоцкий // Сборник «ЦНИИ кожев.-обувной пром.» [Москва, 27-28 сентября 2001 г.], 2001. – С. 27-30.
 191. Glubish P. A. Application of protein filler at formation of elastic leather / P. A. Glubish, A. G. Danilkovich and A. G. Zhygotsky // Bulatinul Institutului Politehnic din iasi. – 2002. – T. XLVIII. – Fasc. 1-2. – P. 79-82.
 192. Данилкович А. Енергозбереження при формуванні капілярно-пористої структури шкіри / А. Данилкович, Р. Луцик, О. Жигоцкий // Збірник «Проблеми економії енергії». – Львів, 2001. – С. – 129-133.
 193. Данилкович А. Г. Екологічні аспекти сучасних технологій шкіряного та хутрового виробництва / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцкий // Зб. наук. праць SIET 12-02 «Сучасні інформаційні та енергозберіг. технології життєзабезпечення людини». – 2002. – Вип. 12. – С. 51-53.
 194. Данилкович А. Г. Розробка технології комплексного рідинного оздоблювання напівфабрикату хромового дублення / А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик, О. Г. Жигоцький // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 55-60.
 195. Пат. № 14716 А Україна. Спосіб заключної обробки шкір / Горбачов А. А.,

- Глубиш П. А., Данилкович А. Г. [та ін.] ; заявл. 23.03.95 ; опубл. 04.02.97, Бюл. № 3.
196. Пат. № 17476 А Україна. Спосіб фарбування шкір / Данилкович А. Г., Аверкова В. І., Горбачов А. А. [и др.] ; заявл. 15.11.96 ; опубл. 06.05.97, Бюл. № 5.
 197. Пат. на КМ № 51398 А Україна. Спосіб обробки шкір / Цеменко І. Р., Журавський В. А., Ліщук В. І. [та ін.] ; заявл. 13.03.02 ; опубл. 15.11.02, Бюл. № 11.
 198. Пат. № 30534 А Україна. Спосіб окислювального фарбування хутра / Цимбаленко О. П., Сидляр Ю. Р., Данилкович А. Г., Тарасенко І. О. ; заявл. 22.05.98 ; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6.
 199. Пат. № 30967 А Україна. Спосіб фарбування шкір / Данилкович А. Г. ; заявл. 24.06.98 ; опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7.
 200. Пат. № 66565 А Україна. Спосіб фарбування капілярно-пористих матеріалів / Луцик Р. В., Данилкович А. Г., Мусієнко В. О., Матвієнко О. А. ; заявл. 24.07.03 ; опубл. 17.05.04, Бюл. № 5.
 201. Пат. № 70011 А Україна. Спосіб фарбування капілярно-пористих матеріалів / Луцик Р. В., Данилкович А. Г., Мусієнко В. О., Матвієнко О. А. ; заявл. 24.07.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
 202. Данилкович А. Г. Визначення показників споживних властивостей водостійкої шубної овчини / А. Г. Данилкович, Н. В. Омельченко, Н. Б. Хлебнікова // 36. наук. праць «Товарознавчий вісник», Луцький нац.техн. ун-т. – 2011. – Вип. 3. – С. 73-78.
 203. Данилкович А. Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалів / А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 3. – С. 27-29.
 204. Пат. на КМ № 33010 Україна. Спосіб жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г. ; заявл. 28.01.08 ; опубл. 10.06.08, Бюл. № 11.
 205. Пат. на КМ № 38472 Україна. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І. ; заявл. 08.08.08 ; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.
 206. Пат. на КМ № 39928 Україна. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г. ; заявл. 08.04.08 ; опубл. 25.03.09, Бюл. № 6.
 207. Пат. на КМ № 39992 Україна. Композиція для наповнення-гідрофобізації шкіри / Данилкович А. Г. ; заявл. 05.09.08 ; опубл. 25.03.09, Бюл. № 6.
 208. А. с. № 1715841. Способ эмульсионного жирования и гидрофобизации кож / Глубиш П. А., Цеменко Г. В., Цимбаленко, Лищук В. И., Гориховский В. Б. ; заявл. 20.02.90 ; опубл. 29.02.92, Бюл. № 8.
 209. Данилкович А. Г. Поліпшення гідрофобних властивостей хутрового велюру шляхом оптимізації композиції / А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 5. – С. 66-73.
 210. Екологічні аспекти застосування у шкіряній промисловості сполук хрому / В. І. Ліщук, В. П. Плаван, С. Л. Івашкевич, О. Р. Мокроусова // Легка промисловість. – 2002. – № 2. – С. 54-55.

211. Плаван В. П. Поиск техногеннобезопасных способов дубления, альтернативных хромовому / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, С. Брейтар // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра». 10-11 березня 2005. – К. : КНУТД. – С. 80.
212. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, М. С. Павлова // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 3. – С. 52-56.
213. Плаван В. П. Удосконалення безхромової технології комбінованого дублення протезних шкір / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2008. – № 1. – С. 360-364.
214. Плаван В. П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «XXI століття : Наука. Технологія. Освіта», 31 травня-1 червня 2007 р. / Мукачівський технологічний інститут. – Мукачеве, 2007. – С. 44-45.
215. Плаван В. П. Дослідження взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Технології і дизайн. – 2011. – № 1.
216. Плаван В. П. Застосування глутарового альдегіду для надання шкірі високих експлуатаційних характеристик / В. П. Плаван // Технології і дизайн. – 2011. – № 2.
217. Plavan V. P. The evaluation of ecological compatibility for the combined tanning process/ V. P. Plavan, M. S. Pawlowa, A. G. Danilkovich // Proc. 9th International Conference on innovative materials and ecology in shoe and leather industry : MAT-ECO-SHOES-2006 (Krakow, 23-24 Nov. 2006) / Centralne Laboratorium Przemyslu Obuwniczego [CLPO]. – Krakow : CLPO, 2006. – P. 31-35.
218. Плаван В. П. Застосування квантово-хімічного моделювання для дослідження хімічної будови танідів / В. П. Плаван, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2006. – № 6. – С. 77-83.
219. Plavan V. The Quantum-Chemical Modelling Application for Investigation of Sumac Chemical Structure and Properties / Plavan V., Katashinsky A., Barsukov V. // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, 16th-18th Sept. 2010 / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 107-112.
220. Plavan V. P. Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with structure-forming agents / V. P. Plavan, A. Katashinsky, V. Barsukov // Scientific Proceedings of Riga Technical University. – 2007. – P. 121-131.
221. Плаван В. П. Рослинне дублення. Взаємодія танідів з колагеном дерми / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2010. – № 2. – С. 65-71.
222. Plavan V. P. Application of derived heterocyclic compounds for increasing the hydrothermal resistance of hide/ V. P. Plavan, A. G. Danilkovich // Proceedings of III International Scientific Conference : «Light industry – fibrous materials» (Radom, 17-18 nov. 2005) / Kazimierz Pulaski Technical University of Radom. – Radom : Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, 2005. – P. 23-25.
223. Plavan V. P. Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with structure-forming agents / V. P. Plavan, A. G. Danilkovich, A. Katashinsky // Programme and proceeding of Baltic Polymer Symposium 2006 (Birini Castle, Latvia, 20-22 sep. 2006). – Riga Technical University. – Riga, 2006. – P. 48.

224. Плаван Вікторія Петрівна. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Плаван Вікторія Петрівна. – К., 2011. – 42 с.
225. Плаван Вікторія Петрівна. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : дис. доктора техн. наук : 05.18.18 / Плаван Вікторія Петрівна. – К., 2011. – 357 с.
226. Плаван В. П. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми / В. П. Плаван, А. С. Каташинський, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 216-223.
227. Plavan V. Quantum-chemical Analysis of Interaction between vegetable polyphenols and collagen / V. Plavan, A. Katashinsky, V. Barsukov // Proceedings of the International Conference «Modern physical chemistry for advanced materials (MPC'07) devoted to the 100th anniversary of the birth of professor Nicolai Ismailov», June 26-30, 2007 / V. N. Karazin Kharkiv National University. – Kharkiv, 2007. – P. 314-315.
228. Журавский В. А. Актуальные направления использования соединений хрома в химической и легкой пром-сти / В. А. Журавский, В. П. Плаван // Наукові записки УАННП. За матеріалами виїзної сесії УАННП, присвячені 40-річчю Тернопільської медичної академії. – Вип.1. – К. : Тернопіль. – 1997. – Ч. 1. – С. 201-202.
229. Плаван В. П. Вплив природи відновника на властивості хромових дубителів / В. П. Плаван // Вісник Технол. унів. Поділля. – 1998. – № 2. – С. 39-42.
230. Плаван В. П. Вплив способу одержання хромового дубителя на процес дублення шкір / В. П. Плаван // Легка промисловість. – 1998. – № 1. – С.53-54.
231. Плаван В. П. Раціональні шляхи розширення асортименту хромових дубителів / В. П. Плаван // Легка промисловість. – 1998. – № 2. – С. 29.
232. Плаван В. П. Дослідження процесу дублення з застосуванням методів математичного моделювання та оптимізації / В. П. Плаван, В. А. Журавський, А. Г. Петрань // Вісник Технол. унів. Поділля. – 1998. – № 4. – С. 90-93.
233. Орлова О. Д. Застосування відходів полімерного виробництва в шкіряній технології / О. Д. Орлова, В. П. Плаван // Вісник ДАЛПУ. – 1999. – № 1. – С. 37-39.
234. Плаван В. П. Застосування ІЧ-спектроскопії для дослідження взаємодії з колагеном хромових дубителів, синтезованих з хромомістких відходів / В. П. Плаван, В. А. Журавський, О. П. Цимбаленко // Вісник ЗАЛПУ. – 2000. – № 2. – С. 232-235.
235. Ліщук В. І. Сучасні тенденції розвитку технології виробництва автомобільних шкір / В. І. Ліщук, В. П. Плаван, С. Л. Івашкевич // Легка промисловість. – 2001. – № 3. – С. 52-54.
236. Чинники зміни валентності хрому під час виробництва і зберігання хромових шкір / В. І. Ліщук, С. Л. Івашкевич, О. Р. Мокроусова, В. П. Плаван // Легка промисловість. – 2002. – № 4. – С. 58-59.
237. Плаван В. П. Сучасний стан та перспективи розвитку виробництва хромових дубителів / В. П. Плаван, О. П. Цимбаленко, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 69-72.
238. Данилкович А. Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-

- сідельної шкіри / А. Г. Данилкович // Наук. вісник ПУСКУ. – 2009. – № 1. – С. 52-54.
239. Пат. № 2125096 РФ. Минеральный дубитель на основании соединения циркония / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р. ; заявл. 03.12.97 ; опубл. 20.01.99, Бюл. № 2.
 240. Пат. № 27610 Україна. Мінеральний дубитель на основі сполуки цирконію / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р. [та ін.] ; заявл. 02.12.96 ; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.
 241. Пат. № 2016906 РФ. Способ выработки кож / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 23.08.91 ; опубл. 30.07.94, Бюл. № 14.
 242. Пат. на КМ 11908 Україна. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Олійник М. М. ; заявл. 07.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
 243. Пат. на КМ 11909 Україна. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Олійник М. М. ; заявл. 07.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
 244. Пат. на КМ № 15534 Україна. Спосіб вироблення шкіряного напівфабрикату / Плавач В. П., Данилкович А. Г. ; заявл. 02.12.05 ; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7.
 245. А. с. № 488862. Способ обработки кожи / Жигоцкий А. Г., Пазенко З. Н., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т. ; заявл. 25.01. 74 ; опубл. 25.10.75, Бюл. № 39.
 246. Застосування хітозану у виробництві шкір. Механізм взаємодії хітозану з колагеном / В. П. Плавач, А. Г. Данилкович, А. С. Каташинський, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2009. – № 4. – С.67-74.
 247. Plavan V. Chitosan as crosslinking agent of collagen for chrome tanning improvement / V. Plavan, O. Kovtunenکو, A. Katashinsky // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2009, (Ventspils, Latvia, 22-25 Sept. 2009) / Riga Technical University. – Ventspils, 2009. – P. 84.
 248. Chitosan as crosslinking agent of collagen for tanning improvement / V. Plavan, V. Barsukov, O. Kovtunenکو, A. Katashinsky // Proceeding of 4 th Freiberg Collagen Symposium, (Freiberg (Germany), 11-12 Sept. 2008) / Research Institute of Leather and Plastic Sheeting. – Freiberg, 2008. – Paper A IX.
 249. Плавач В. П. Использование хитозана для подготовки голя к хромовому дублению/ В. П. Плавач // Труды VI Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование», Россия, 26-28 августа 2010 / Восточно-Сибирский государственный университет. – Улан-Уде : Изд-во ВСГТУ, 2010. – С. 61-67.
 250. Пат. № 44044 Україна. Спосіб обробки шкіри / Плавач В. П. ; заявл. 25.05.2009 ; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 17.
 251. Пат. на КМ № 20230 Україна. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Охмат О. А. ; заявл. 14.07.06 ; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1.
 252. Пат. на КМ № 20862 Україна. Склад для наповнення шкіри / Цеменко І. Р., Данилкович А. Г., Цеменко Г. В. ; заявл. 22.08.06 ; опубл. 15.02.07, Бюл. № 2.
 253. Патент 38918 А Україна. Спосіб одержання мінерального дубителя / Плавач В. П., Журавський В. А., Цимбаленко О. П. ; заявл. 23.11.2000 ; опубл. 15.05.01, Бюл. № 5.

254. Пат. на винахід № 92259 Україна. Спосіб обробки шкіри / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявл. 23.03.09 ; опубл. 11.10.10, Бюл. № 19.
255. Плаван В. П. Застосування хітозану у виробництві шкір. Удосконалення процесу хромового дублення / В. П. Плаван, О. В. Ковтуненко, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2009. – № 3. – С. 53-59.
256. Плаван В. П. Комбинированное дубление как альтернатива для экологически более безопасных технологий производства кож / В. П. Плаван // Межвузовская научно-практическая конференция «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности», 23-25 апреля 2008 / Московский государственный университет дизайна и технологий. – Москва : МГУДТ, 2008. – С. 46-50.
257. Плаван В. П. Застосування методів математичного моделювання та оптимізації для дослідження процесу дублення шкір / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – С. 134-139.
258. Plavan V. Thermogravimetric studies of tanned derma collagen/ V. Plavan // Proceeding of Baltic Polymer Symposium 2007, (Druskininkai, Lithuania, 20-22 sep. 2007) / Vilnius University, Kaunas University of Technology. – Vilnius, 2007. – P. 133-137.
259. Плаван В. П. Термогравіметричні дослідження колагену, модифікованого органічними і мінеральними сполуками / В. П. Плаван // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 5. – 7 с.
260. Плаван В. П. Дослідження потостійкості шкір різних методів дублення / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. П. Цимбаленко // Вісник ХНУ. – 2006. – № 5. – С. 82-87.
261. Плаван В. П. Застосування сполук фосфонію для комбінованого дублення шкір / В. П. Плаван, О. В. Ковтуненко, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД.– 2008. – № 6. – С. 41-47.
262. Organic tanning of derma collagen by phosphonium compounds / V. Plavan, V. Valeika, J. Širvaitytė, A. Bogach // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2008, (Otepää, Estonia, 13-16 May 2008) / Tallinn University of Technology. – Tallinn, 2008. – P. 66.
263. Плаван В.П. Исследование взаимодействия между соединениями фосфония и коллагеном методами квантовой химии / В. П. Плаван, А. С. Каташинский // Abstracts of the International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry ASOC-2010, Crimea, June 21-25, 2010. – Miskhor, 2010. – С. 170.
264. Plavan V. The Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with phosphonium compounds / V. Plavan, A. Katashinsky, K. Beleska // Program and abstracts Baltic Polymer Symposium 2010, (Palanga, Lithuania, 8th-11th Sept. 2010) / Kaunas University of Technology ; Vilnius University. – Kaunas : Technologija, 2010. – С. 87.
265. THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome) / V. Plavan, V. Valeika, O. Kovtunencko, J. Shirvaityte // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – Vol. 93 (5). – 2009. – P. 186-192.
266. Plavan V. Tanning of derma collagen using phosphonium compounds / V. Plavan, V. Valeika, J. Širvaitytė // Proceeding of 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems, (Bucharest, Nov. 2008) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest: ICPI, 2008. – P. 66-68.

267. Плаван В. П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір / В. П. Плаван // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2007. – № 3. – С. 110-116.
268. Плаван В. П. Розробка технології альдегід-танідного дублення / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 82-89.
269. Плаван В. П. Безхромова технологія комбінованого дублення протезних шкір / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 122-126.
270. An improvement of vegetable tanning for prosthetic leather manufacturing / V. Plavan, A. Katashinsky, O. Kovtunenکو, V. Barsukov // Proceeding of 1st International Leather Engineering Symposium «Leather Industry-Environment and Progressive Technologies», Turkey, 29 Apr-1 May, 2009) / Ege University. – Izmir, 2009. – P. 195-203.
271. Плаван В. П. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 58-65.
272. Плаван В. П. Дослідження зміни властивостей шкір комбінованого дублення в процесі старіння / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2008. – № 5. – С. 66-71.
273. Плаван В. П. Розробка і застосування безхромових систем з високими дифузійними властивостями / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2011. – № 5. – С. 61-66.
274. Пат. на КМ № 43603 Україна. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявл. 23.03.09 ; опубл. 25.08.09, Бюл. № 16.
275. Плаван В. П. Застосування танідів сумаху для поліпшення експлуатаційних властивостей шкір / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2010. – № 5. – С. 79-85.
276. Plavan V. Sumac application for vegetable tanning improvement / Plavan V., Barsukov V., Kovtunenکو O. // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, 16th-18th Sept. 2010 / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010.– P. 101-106.
277. Plavan V. Development of combined tanning technologies with increased waste water biodegradation / V. Plavan // Abstracts of International Symposium «Chemistry, Technology and Innovation for Greater Safety and Economic Growth» (CHEMTECH-2007), (Colombo (Sri-Lanka), 20-23 June 2007) / Institute of Chemistry Ceylon. – Colombo, 2007. – P. 77.
278. Плаван В. П. Исследование стойкости кож комбинированного дубления к действию пота и к окислению / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Труды V Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование», Байкал (Россия), 14-18 сентября 2009 / Восточно-Сибирский государственный университет. – Улан-Уде : Издательство ВСГТУ, 2009. – С. 112-117.
279. Мокроусова О. Р. Шляхи екологізації шкіряного виробництва / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Зб. наукових праць III Міжнародної науково-практичної конференції : сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра (Київ, 27-28 квітня 2010 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2010. – С. 163-165.

280. Плаван В. П. Дослідження впливу підготовки голини до безхромового дублення на формування стійкості шкіри до старіння / В. П. Плаван, Л. Miy // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – С. 161-168.
281. Касьян Е. Є. Технологія емульсійного оздоблення шкір композиціями з підвищеними адгезійними властивостями на основі модифікованих поліакрилатів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2010. – Т. 3. – № 5. – С. 67-72.
282. Мокроусова О. Р. Роль високодисперсних мінералів у формуванні структури шкіри / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Науковий вісник Мукачівського держ. ун-ту. – 2009. – № 6 (1). – С. 39-44.
283. Мокроусова О. Р. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С.
284. Plavan V. The study of the influence of combined tanning methods on leather resistance to sweat and ageing / V. Plavan, A. Danilovich, V. Barsukov // Abstracts of International Symposium «Advanced Materials and Processes for Ecological Manufacturing of Leather», Romania, 2 Nov. 2007) / National R&D Institute for Textile& Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest: Performatica, 2007. – P. 48.
285. Plavan V. Forming the resistance of leather to ageing and sweat using combined tanning / V. Plavan, A. Danilovich, V. Barsukov // Proceedings of IV International Scientific Conference «Light Industry – Management and Organization of Production, Materials Science, Technology and Designing», Radom, 2007 / Kazimierz Pulaski Technical University of Radom. – Radom : Politechnika Radomska, 2007. – P. 118-124.
286. Viktor Lischuk. Eco-friendly technology of leather manufacturing / Viktor Lischuk // ICAMS 2010. – 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems. – Bucharest : 2010. – P. 271-276.
287. Плаван В. П. Структурно-фазові перетворення колагену дерми, модифікованого органічними сполуками / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2011. – № 4. – С. 60-67.
288. Plavan V. P. Structured-phase transformations of derma collagen after modification by organic compounds // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2011 (Parnu, Estonia, 21-24 September 2011) / Tallinn University of Technology. – Tallinn, 2011. – P. 66.
289. Плаван В. П. Технологии комбинированного дубления для получения кожевенно-мехового полуфабриката с высокими эксплуатационными свойствами / В. П. Плаван // Тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра», 27-28 квітня 2010 / Київський національний університет технологій і дизайну. – К. : КНУТД, 2010. – С. 96-100.
290. Plavan V. P. Increase of durability of textile and leather / V. P. Plavan // Innovative materials & technologies in made-up textile articles and footwear / I. Frydrych, M. Pawlowa. – Lodz : Wydawnictwo Politechniki Lodzkiej, 2008. – P. 104-108.
291. Plavan V. Oxidation by hydrogen peroxide as method for investigation of leather ageing resistance for culture heritage objects recovering / V. Plavan // Innovations in Clothes and Footwear / M. Pawlowa, I. Frydrych. – Radom: Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, 2010. – P. 57-62.

292. Mokrousova O. Formation of collagen structure of derma with mineral dispersions / O. Mokrousova, A. Danilovich // *Material Science and Applied Chemistry*. – Riga, 2007. – P. 83-91.
293. Lischuk V. I. Transformation of collagen structure during leather production / V. I. Lischuk, V. P. Plavan, A. G. Danilovich // *Programme and proceedings of Baltic Polimer Symposium 2005*. – Tallin, oct. 19-21. – 2005. – P. 44-50.
294. Мокроусова О. Р. Використання цирконієвих дубителів у виробництві хутрової овчини медичного призначення / О. Р. Мокроусова, В. П. Плавани, А. Г. Данилкович // *Легка пром-сть*. – 2006. – № 3. – С. 46-47.
295. Tratamente organice pentru piei si blanuri de uz medical / C. Gaidau, V. Plavan, M. Ghiga [та ін.] // *Book of abstracts XXIXth Romanian Chemistry Conference (Bucharest, 4-6 Oct., 2006)* / Romanian Academy, Section of Chemical Sciences ; Romanian Chemical Society. – Bucharest, 2006. – P. 38.
296. Characterization of archaeological leathers using SEM-EDS and microbiological analysis / V. Plavan, R. Kachan, V. Barsukov, L. Miu, V. Nazar, C. Groza // *Program and proceeding of International Conference MATCONS-2009 «Matter and Materials in/for Heritage Conservation»*, Romania, 15-19 Sept. 2009 / Consiliul Județean Dolj, Muzeul olteniei Craiova, ICOM Romania. – Craiova, 2009. – P. 40.
297. Methods used for characterization of archaeological leather from Durbe Burial site of Khan's Hadji-Geray / N. Gavriluk, C. Chelaru, M. Vilsan, P. Budrugaec, M. Giurginca, V. Plavan, A. Ibragimova, L. Miu // *Program and proceeding of International Conference MATCONS-2009 «Matter and Materials in/for Heritage Conservation»*, Romania, 15-19 September 2009) / Consiliul Județean Dolj, Muzeul olteniei Craiova, ICOM Romania. – Craiova, 2009. – P. 41.
298. Хутрова овчина медичного призначення як продукт екологічно чистих технологій / В. П. Плавани, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, Кармен Гайдо // *Легка промисловість*. – 2006. – № 2. – С. 41-43.
299. Плавани В. П. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Розробка технології органо-мінерального дублення / В. П. Плавани, А. Г. Данил-кович, Кармен Гайдо // *Вісник КНУТД*. – 2006. – № 4. – С. 79-84.
300. Пат. на винахід № 92258 Україна. Спосіб обробки овчини / Плавани В. П., Данилкович А. Г. ; заявл. 23.03.09 ; опубл. 11.10.10, Бюл. № 19.
301. Пат. № 45435 Україна. Склад для фарбування волосяного покриття хутра / Данилкович А. Г., Цимбаленко О. П., Журавський В. А., Волосковська М. П. ; заявл. 22.07.98 ; опубл. 15.04.02, Бюл. 4.
302. Пат. на КМ № 40979 Україна. Спосіб фарбування хутра / Цимбаленко О. П., Данилкович А. Г., Тарасенко І. О. ; заявл. 26.12.08 ; опубл. 27.04.09, Бюл. № 8.
303. New approach in Realization and Application of Natural Sheepskin for Medical Use / C. Gaidau, V. Plavan, D. Antonescu [та ін.] // *Proceeding of the International Conference on Biomaterials & Medical Devices : BIOMMEDD-2006 (Iasi, Romania, 9-11th Nov. 2006)* / Romanian Society for Biomaterials, University of Medicine and Pharmacy "Grigore T. Popa" of Iasi. – Iasi, 2006. – p. 32.
304. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Удосконалення технології органо-мінерального дублення // В. П. Плавани, А. Г. Данилкович, А. Богач, К. Гайдо // *Вісник КНУТД*. – 2007. – № 5. – С. 55-60.
305. Plavan V. The improvement of technology for producing of medical sheepskin fur / V. Plavan, C. Gaidau, A. Bogach // *Abstracts of International Symposium*

- «Advanced Materials and Processes for Ecological Manufacturing of Leather», Romania, 2 Nov. 2007 / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. – Bucharest: Performatica, 2007. – P. 29-33.
306. Plavan V. Physical-chemical properties of sheepskin fur produced by combined methods of tanning / V. Plavan, A. Danilovich // *New Materials and Innovative Technologies of Manufacturing Clothing and Footwear* / M. Pawlowa. – Radom : Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, 2006. – P. 150-155.
 307. Данилкович А. Г. Акрилуретанові композиції у виробництві натуральної та синтетичної шкіри / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигецький, Е. Є. Касьян // *Вісник КНУТД*. – 2005. – № 1. – С. 60-66.
 308. Жигецький А. Г. Разработка усовершенствованной методики образования лицевой поверхности подкладочного корполона / А. Г. Жигецький, И. Т. Шкаранда, В. А. Кутын // *Лёгкая пром-сть. Высшая школа*. – 1976. – № 9. – С. 9-11.
 309. Жигецький А. Г. Разработка методики формирования полиуретано-вого покрытия на кожевенном спилке / А. Г. Жигецький, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // *Лёгкая пром-сть. Высшая школа*. – 1977. – № 10. – С. 17-19.
 310. Исследование механических свойств монолитных и пористых плёнок на основе линейных гидроксилсодержащих полиуретанов / А. Г. Жигецький, Н. В. Коломиец, З. Н. Пазенко [и др.] // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1974. – № 2. – С. 48-52.
 311. Исследование некоторых физико-химических свойств монолитных и пористых полиуретановых плёнок / А. Г. Жигецький, З. Н. Пазенко, Т. И. Жила [и др.] // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1976. – № 2. – С. 22-26.
 312. Исследование влияния термообработки растворов линейных гидроксилсодержащих полиуретанов на процесс формирования и свойства полученных плёнок / З. Н. Пазенко, Т. И. Жила [и др.] // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1976. – № 3. – С. 28-32.
 313. Влияние термообработки на свойства плёнок из линейных полиуретанов / А. Г. Жигецький, Т. И. Жила, В. И. Бехарский [и др.] // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1977. – № 1. – С. 38-42.
 314. Исследование физико-химических свойств наполненных белком плёнок полиуретанов / А. Г. Жигецький, Т. И. Жила, Г. П. Данилкова, Н. С. Сорокина // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1973. – № 6. – С. 24-28.
 315. К определению относительной активности катализаторов при вспенивании полиуретанов / А. Г. Жигецький, Л. А. Осинина, М. С. Дяминов, И. Т. Шкаранда // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1976. – № 6. – С. 30-40.
 316. Жигецький А. Г. Получение и изучение свойств плёнок на основе сшитых полиуретанов / А. Г. Жигецький, Г. П. Данилова, И. Т. Шкаранда // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1979. – № 3. – С. 37-42.
 317. Формирование и свойства пористых плёнок на основе сшитых полиуретанов / А. Г. Жигецький, Р. В. Коваленко, Г. П. Данилова [и др.] // *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* – 1979. – № 4. – С. 37-43.
 318. Жигецький А. Г. Получение и исследование физико-механических свойств

- плёнок на основе полиуретановой композиции БИЛАД-3К / А. Г. Жигоцкий, М. С. Демянов // Химическая технология. – 1981. – № 3. – С. 44-45.
319. Пат. 69804 А Україна. Спосіб отримання забарвленого поліуретану / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. ; заявл. 08.12.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
 320. Касьян Е. Є. Механізм взаємодії барвників з полімером у процесі синтезу поліуретанбарвників / Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2008. – № 1. – Т. 2. – С. 131-138.
 321. Жигоцкий А. Г. Хроматорефрактометрический метод определения диметилформамида и диметилсульфоксида в водных растворах / А. Г. Жигоцкий, Л. М. Чеховская // Химия и технология воды. – 1981. – № 4. – С. 346-348.
 322. Касьян Е. Є. ІЧ-спектроскопічні дослідження забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2006. – № 1. – С. 58-65.
 323. Касьян Е. Є. Конформаційні перетворення в структурі забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2006. – № 2. – Т. 2. – С. 113-118.
 324. Касьян Е. Є. Вплив хімічної взаємодії азобарвника на конформаційні зміни в поліуретансечовині / Е. Є. Касьян, К. В. Тюленєва // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції : Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра (Київ, 10–11 березня 2005 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2005. – С. 61-62.
 325. Kasyan E. Structural changes of ureapolyurethane at interaction with azo dye / E. Kasyan // Proceeding of International Symposium : Advanced materials and processes for ecological manufacturing of leathers (Bucharest, 2 November, 2007) / Ministry of education, research and youth, National R&D institute for textile&leather. – Bucharest, 2007. – P. 91-95.
 326. Kasyan E. Creation of coloured polyurethanes for leather finishing / E. Kasyan : International Scientific Conference : Light Industry – Fibrous Materials (Radom, 17–18 November 2005). – Radom: Radomska Politechnika, 2005. – P. 168-173.
 327. Сміла А. В. Формування та властивості полімерних плівок із забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2005. – № 1. – Т.2. – С. 161-165.
 328. Сміла А. В. Отримання водних дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 123-130.
 329. Данилкович А. Г. Властивості нітроцелюлозних плівок модифікованих алкілкарбоксиетаноламіном / А. Г. Данилкович, А. С. Браїлко, Н. В. Омельченко // Вісн. ХНУ, 2010, № 1. – С. 231-233.
 330. Сміла А. В. Реологічні властивості дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2006. – № 2. – С. 61-70.
 331. Сміла А. В. Дослідження реологічних властивостей дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян : тези наук.-практ. конфер. «Проблеми лёгкой и текст. пром-сти Украины» (Херсон, 10-13 жовтня 2005 р.) / МОН України, ХНТУ. – 2005. – С. 298.
 332. Касьян Е. Є. Термічні дослідження плівок забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць ювілейної міжнародної науково-технічної конференції : сучасні екологічно безпечні тепломасообмінні процеси в

- технологіях легкої промисловості (Київ, 17–19 травня 2006 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2006. – С. 116-119.
333. Касьян Е. Є. Теплофізичні властивості поліуретанбарвників / Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2009. – № 1. – Т.2. – С. 154-160.
 334. Касьян Е. Є. Калориметричні дослідження забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць Міжнародної науково-технічної конференції : впровадження сучасних інновацій-них технологій в умовах інтеграції навчального простору України в Болонський процес (Київ, 18–22 лютого 2008 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2008. – С. 346-348.
 335. Касьян Е. Є. Нові покривні композиції для оздоблення хромових шкір / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко, А. А. Горбачов // Проблемы легкой и текстильной пром-сти Украины. – 2005. – № 1. – С. 170–175.
 336. Касьян Е. Є. Властивості модифікованих композиції для оздоблення хромових шкір / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко, А. А. Горбачов // Проблемы легкой и текстильной пром-сти Украины. – 2005. – № 1. – С. 170–175.
 337. Ковтуненко О. В. ІЧ-спектральні дослідження модифікованого поліакрилату / О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян, Т. В. Травінська // Материалы 28-й международной конференции : композиционные материалы в промышленности (Ялта, 26–30 мая 2008 г.) / Минпромполитики Украины, ИХВС НАН Украины. – К. : УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2008. – С. 239-242.
 338. Касьян Е. Є. Вплив модифікації акрилоуретанів на властивості покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 71-79.
 339. Касьян Е. Є. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 139-144.
 340. Жигецкий А. Г. Многопредельное силоизмерительное устройство / А. Г. Жигецкий, В. И. Павлов // Заводская лаборатория. – 1976. – № 10. – С. 1260-1262.
 341. Касьян Е. Є. Термічні і теплофізичні властивості модифікованих колагеновмісних поліакрилатів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 3. – С. 45-52.
 342. Исследование свойств кожевенного порошка – нового гидрофиль-ного наподнителя / А. Г. Жигецкий, В. А. Кутын, А. В. Инсарова [и др.] // Кожев.-обув. пром. – 1977. – № 8. – С. 33-35.
 343. Определение влажности искусственной кожи на коллагеновой основе методом СВЧ / А. Г. Жигецкий, А. И. Лавриненко, П. И. Войтеховский [и др.] // Кожев.-обув. пром. – 1977. – № 8. – С. 41-44.
 344. Данилкович А. Г. Вплив шкіряного порошку на властивості композиційних полімерних матеріалів / А. Г. Данилкович, Л. М. Оленко // Вісник КНУТД. – 2005. – № 2. – С. 81-86.
 345. Оленко Л. М. Використання пилоподібних відходів шкіряного виробництва у складі пігментних концентратів / Л. М. Оленко, Н. В. Омельченко, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // II Міжнар. наук.–практ. конф. «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра». – К. : КНУТД, 2005. – С. 30 – 31.
 346. Данилкович А. Г. Оптимізація складу пігментного концентрату з використанням

- шкіряного пилу / А. Г. Данилкович, Л. М. Оленко, О. В. Василюк // Вісник КНТЕУ. – 2005. – №5. – С.78-86.
347. Ковтуненко О. В. Термічні та теплофізичні властивості колаген-вмісних полімерних плівок / О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян, Т. В. Травінська // Материалы 29-й международной конференции : композиционные материалы в промышленности (Ялта, 1–5 июня 2009 г.) / МОН Украины, ИХВС НАН Украины. – К. : УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2009. – С. 271-274.
 348. Данилкович А. Г. Получение лаковых кож полиуретановой отделки из свиного спилка / А. Г. Данилкович, А. Г. Жиготский, В. И. Бехарский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1986. – № 2. – С. 45-48.
 349. Касьян Е. Є. Термічні дослідження акрилатних покривних плівок, модифікованих колагеновими продуктами / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Журнал наукових праць за матеріалами XIV щорічної науково-практичної конференції : інноваційні технології у вищій освіті : теоретичні та практичні аспекти (Мукачєво, 24 квітня 2009 р.) / МОН України, Мукач. держ. унів-т. – Мукачєво, МДУ, 2009. – С. 32-38.
 350. Курышко Г. Г. Исследование свойств акрилонитроцеллюлозных пленок / Г. Г. Курышко, Э. Е. Касьян, А. А. Григоренко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 6. – С. 42-44.
 351. Касьян Е. Є. Властивості акрилонітроцелюлозних композицій для оздоблення натуральних шкір / Е. Є. Касьян // 3б. наукових праць Ювілейної Міжнародної науково-технічної конференції : Матеріало-знавство виробів легкої промисловості – 2008", (Київ, 04–06 листопада 2008 р.) / МОН України, КНУТД. Вісник КНУТД. – К. : КНУТД, 2008. – С. 209-212.
 352. Касьян Е. Є. Властивості акрилонітроцелюлозних композицій / Е. Є. Касьян, Г. Г. Курышко, А. О. Григоренко // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 61-64.
 353. Касьян Э. Е. Влияние состава акрилонитроцеллюлозной композиции на свойства полимерных пленок / Э. Е. Касьян, Г. Г. Курышко, А. А. Григоренко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1990. – № 3. – С. 31-34.
 354. Данилкович А. Г. Підвищення якості вторинного покриття шляхом оптимізації покривної композиції / А. Г. Данилкович, А. С. Браїлко, Н. В. Омельченко // Вісник ХНУ. – 2010. – № 3. – С. 129-134.
 355. Касьян Е. Є. Адгезійно-когезійні взаємодії в системі шкіра– покриття / Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2009. – № 2. – Т. 2. – С. 136-142.
 356. Касьян Е. Є. Вплив технологічних обробок на адгезію покриття до шкіри / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 51-57.
 357. Касьян Е. Є. Чинники адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 1. – С. 66-72.
 358. Касьян Е. Є. Інтегральний ефект адгезійної взаємодії полімерного адгезиву та білкового субстрату при формуванні покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник ХНУ. – 2009. – № 4. – Т. 2. – С. 189-195.
 359. Сміла А. В. Дослідження взаємодії забарвлених поліуретанів з дермою шкіри / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2006. – № 3. – С. 72-80.
 360. Касьян Е. Є. Механізм взаємодії поліуретанбарвників з дермою шкіри / Е. Є. Касьян // Науковий вісник Мукачівського технологічного університету. – 2008.

– № 5. – С. 51-55.

361. Сміла А. В. Термічні дослідження желатинових плівок, модифікованих забарвленими поліуретанами / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник ХНУ. – 2006. – № 1. – Т. 2. – С. 199-205.
362. Пат. на КМ № 41859 Україна. Композиція для фарбування шкіри / Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Браїлко А. С. ; заявл. 23.01.09 ; опубл. 10.06.09, Бюл. № 11.
363. Данилкович А. Г. Особливості обводнення колагену готової шкіри / А. Г. Данилкович, Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць III Міжнародної науково-практичної конференції : сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра (Київ, 27–28 квітня 2010 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2010. – С. 87-91.
364. Касьян Е. Є. Лакування шкір забарвленими поліуретанами / Е. Є. Касьян, А. В. Сміла // Вісник ХНУ. – 2007. – № 1. – Т. 2. – С. 98-104.
365. Данилкович А. Г. Формування поліуретанового покриття на овчині шубній / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигецький // Пробл. лёгкой и текст. пром. Украины. – 2001. – № 5. С. 185-186.
366. Жигецький О. Г. Применение полиуретановой композиции для создания лакового покрытия на коже / О. Г. Жигецький, Г. П. Данилова, В. И. Бехарский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1978. – № 3. – С. 65-68.
367. Пат. на КМ № 6438 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / Касьян Е. Є., Мостова А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. ; заявл. 12.08.04 ; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5.
368. Пат. на КМ № 18631 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г. ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.
369. Касьян Е. Є. Застосування забарвлених поліуретанів для оздоблення шкір / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць ювілейної міжнародної конференції : інноваційні технології – майбутнє України (Київ, 4–9 жовтня 2005 р.) / МОН України, КНУТД, 2005. – К. : КНУТД, 2005. – С. 75-76.
370. Касьян Е. Є. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян, А. В. Сміла // Вісник КНУТД. – 2007. – № 1. – С. 57-64.
371. Курышко Г. Г. Исследование свойств акрилонитроцеллюлозных пленок / Г. Г. Курышко, Э. Е. Касьян, А. А. Григоренко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 6. – С. 42-44.
372. Данилкович А. Г. Формування споживних властивостей нітроцелюлозного покриття натуральної шкіри з використанням алкілкарбоксиетаноламінів / А. Г. Данилкович, А. С. Браїлко, Н. В. Омельченко // Проблемы легкой и текстильной пром-сти Украины. – 2010. – № 1. – С. 12-15.
373. Чинники впливу на стійкість барвника проти знебарвлення, міграції, дії світла та тепла / О. Р. Мокроусова, Е. Є. Касьян, В. І. Ліщук, С. І. Івашкевич // Легка про-мисловість. – 2003. – № 1. – С. 40-41.
374. Касьян Е. Є. Формування анілінового покриття на шкірі з використанням поліуретанобарвників / Е. Є. Касьян // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції [XXI століття : Наука. Технологія. Освіта], (Мукачево, 31 травня – 1 червня 2007 р.) / МОН України, Мукачівський технол. ін-т. – Мукачево : Мукачівський технол. ін-т, 2007. – С. 55-56.

375. Пат. на КМ № 19244 Україна. Спосіб анілінового обробляння натуральної шкіри / Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12.
376. А. с. № 1615182. Способ получения кож белого и светлых тонов / Дербаремдикер М. Л., Литвинова Г. В., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 19.01.89 ; опубл. 23.12.90, Бюл. № 47.
377. Пат. 69894 А Україна. Склад для оздоблювання натуральної шкіри / Ковткненко О. В., Журавський В. А., Касьян Е. Є., Горбачов А. А. ; заявл. 12.12.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
378. Пат. на КМ № 8638 Україна. Склад пігментного концентрату Данилкович А. Г., Оленко Л. М., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є. ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 15.08.05, Бюл. № 8.
379. А. с. № 1638168. Восковая эмульсия для отделки кож / Ивашкевич С. Л., Кожанова Л. М., Ноженко Л. А., Горбачов А. А., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 07.03.89 ; опубл. 30.03.91, Бюл. № 12.
380. А. с. № 1687625. Способ отделки кож / Ивашкевич С. Л., Кожанова Л. М., Ноженко Л. А., Горбачов А. А., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 31.05.89 ; опубл. 30.10.91, Бюл. № 40.
381. Пат. на КМ № 6439 Україна. Спосіб отримання поліуретанового латексу / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. ; заявл. 12.08.04 ; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5.
382. Пат. на КМ № 9353 Україна. Спосіб оздоблювання спилку Оленко Л. М., Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є., Ліщук В. І. ; заявл. 25.03.05 ; опубл. 15.09.05, Бюл. № 9.
383. Гаркавенко С. С. Концепція формування конкурентоспроможності виробів на етапі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва / С. С. Гаркавенко // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 17–23.
384. Гаркавенко Світлана Степанівна. Розвиток наукових основ проектно-технологічних робіт створення конкурентоспроможної продукції взуттєвої та шкіргалантерейної галузі : автореферат дис... доктора технічних наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Гаркавенко Світлана Степанівна; Київський націон. ун-т технологій та дизайну. – К., 2009. – 37 с.
385. Безсмертна Т. В. Вплив динамічних навантажень на вибір методів кріплення взуття / Т. В. Безсмертна, С. С. Гаркавенко // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2008. – № 2. – С. 407-411.
386. Гаркавенко С. С. Встановлення залежності між режимами обробки при низьких температурах та надійності деталей верху взуття / С. С. Гаркавенко, Т. В. Безсмертна, І. І. Котлярова // Вісник КНУТД. – 2008. – № 2. – С. 94-99.
387. Гаркавенко С. С. Дослідження впливу низьких температур на надійність взуття / С. С. Гаркавенко, Т. В. Безсмертна // Вісник КНУТД. – 2008. – № 1 (38). – С. 316-321.
388. Гаркавенко С. С. Метод визначення інтегрального коефіцієнта технологічності заготовок взуття / Гаркавенко С. С., Сушко Т. П., Свістунова Л. Т. // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2003. – № 5. – Ч. 1. – С. 121-124.

389. Гаркавенко С. С. Структурная схема процесса классификации заготовок обуви по общности конструкторско-технологических признаков / С. С. Гаркавенко, Л. Т. Свистунова // Международный сборник научных трудов «Совершенствование процесса изготовления обуви и кожгалантерейных изделий». – Шахты : ЮРГУЭС, 2004. – С. 52-56.
390. Гаркавенко С. С. Уніфікований спосіб ідентифікації конструкцій заготовок на етапі формування інформаційної бази САПР взуття / С. С. Гаркавенко, Л. Т. Свистунова // Вісник ХНУ. – 2006. – № 5. – С. 177-180.
391. Гаркавенко С. С. Вдосконалення класифікації взуття різних методів кріплення як основа оцінювання його споживчих характеристик / С. С. Гаркавенко, Л. Т. Свистунова // Вісник ХНУ. – 2007. – № 6. – Т. 2. – С. 133-139.
392. Пат. 27326 Україна. Взуття / Гаркавенко С. С., Коновал В. П., Безсмертна Т. В.; заявл. 19.06.2007; опубл. 25.10.2007.
393. Гаркавенко С. С. Унификация базы данных в системе автоматизированного проектирования сборки обуви различных методов крепления / С. С. Гаркавенко, Л. Т. Свистунова // Международный сборник научных трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2008. – С. 116-119.
394. Пат. на КМ № 53179 Україна. Спосіб вимірювання стопи людини. / Скидан В. В., Омельченко Н. М., Коновал В. П. ; заявл. опубл. 27.09.2010.
395. Чертенко Л. П. Проектування параметрів взуттєвих колодок в САПР на основі антропометричних даних ступні людини / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – Ч. 1. – С. 112-113.
396. Чупринка В. І. Система автоматизованої підготовки інформації про матеріал складної конфігурації для проектування розкрійних схем / В. І. Чупринка, М. М. Шкоденко, В. П. Коновал // Проблеми програмування. – 2010. – № 2. – С.12-13.
397. Шкоденко М. М. Побудова розкрійних схем для натуральних матеріалів на деталі взуття у напівавтоматичному режимі з врахуванням властивостей окремої шкіри / М. М. Шкоденко, В. І. Чупринка, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2010. – № 3. – С.85-90.
398. Кернеш В. П. Автоматизований розрахунок критерію гармонійності взуття для старшокласників / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Проблеми легкої і текстильної промисловості України. – Херсон. – 2009. – № 3. – С. 76-79.
399. Денисюк Д. В. Біомеханічні дослідження функціонального стану стоп спортсменів-кінотників / Д. В. Денисюк, В. П. Коновал, І. І. Половніков // Легка промисловість. – 2010. – № 3. – С. 38-40.
400. Кернеш В. П. Дослідження вурфових пропорцій трьохчленних кінематичних блоків стоп старшокласників / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2006. – № 5. – С. 162-164.
401. Коновал В. П. Антропометрические исследования детских стоп и разработка рациональных параметров колодки / В. П. Коновал, О. В. Цалюк // Тезисы семинара Челябинского НТО. – 1983. – С. 8-9.
402. Кернеш В. Ф. Исследование влияния процесса акселерации на параметры и форму стоп детей-старшекласников / В. Ф. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Международный сборник научных трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2008. – С. 98-101.
403. Кернеш В. Ф. Рентгеновские исследования костного строения стоп старшекласников Украины / В. Ф. Кернеш, Н. Н. Омельченко, В. П. Коновал //

- Georgian Scientific New, Международный научный журнал «Научные новости Грузии». – Кутаиси, 2009. – № 3 – С. 40-43.
404. Кернеш В. Ф. Проектування взуттєвих колодок дітей-старшокласників на основі антропометричних досліджень ступнів / В. Ф. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 29-32.
 405. Резнік Н. Ф. Дослідження антропо та біомеханічних передумов проектування раціональних дитячих колодок та взуття / Н. Ф. Резнік, В. П. Коновал, Н. М. Омельченко // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – Ч. 1. – С.110-112.
 406. Петрус Б. Б. Антропометричні дослідження стоп дітей легкоатлетів віком 12-16 років / Б. Б.Петрус, Д. А. Чалих, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 131-140.
 407. Исследования особенностей морфологии стоп юношей и девушек Западного региона Украины / Н. Н. Омельченко, В. Ф. Кернеш, В. П. Коновал, Н.С. Беднарчук // Международный сборник научных трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2011. – С. 17-19.
 408. Исследования особенностей морфологии стоп старшеклассников Южного региона Украины / И. Я. Жорова, В. Ф. Кернеш, Н. Н. Омельченко, В. П. Коновал // Международный сборник научных трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2011. – С. 19-20.
 409. Омельченко Н. М. Розробка раціонального взуття для молоді Західного регіону України. Повідомлення 2 Морфологічні особливості стоп підлітків Західного регіону України / Н. М. Омельченко, М. С. Беднарчук, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2 – С. 184-191.
 410. Омельченко Н. М. Розробка раціонального взуття для старшокласників 15-16 років Східного регіону України. Повідомлення 1. Антропометричні дослідження стоп юнаків та дівчат 15-16 років Східного регіону України / Н. М. Омельченко, В. П. Кернеш, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2011. – № 3 – С. 112-124.
 411. Омельченко Н. М. Розробка раціонального взуття для старшокласників 15-16 років Східного регіону України. Повідомлення 2. Дослідження особливостей морфології стоп юнаків та дівчат Східного регіону України / Н. М. Омельченко, В. П. Кернеш, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2011. – № 4 – С. 99-101.
 412. Свідectво про реєстрацію авторського права на твір № 19047 Україна. Комп'ютерна програма «Програма АРТІК для автоматизованої розробки технології та конструкції взуття». / Коновал В. П., Рябець О. І., Свістунова Л. Т., Альошкова С. М., Піляєв О. В. ; реєстрація 09.01.2007.
 413. Коновал Віктор Павлович. Теоретичні та практичні основи створення та фіксації форми взуття / В. П. Коновал // Автореферат дисертації ... доктора технічних наук : спец. 05.19.06 «Технологія взуттєвих та шкіряних виробів» / ; Киевский націон. ун-т технологій та дизайну. – К., 1994. – 39 с.
 414. Первая Н. В. Перевірка закономірностей розподілення параметрів ступнів дітей, які займаються ігровими видами спорту / Н. В. Первая, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – Ч. 1. – С. 80-82.
 415. Резнік Н. Ф. Розробка та використання програми «ANTRO-FOOT» для обробки даних антропометричних досліджень ступнів / Н. Ф. Резнік, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 8-11.

416. Кернеш В. П. Дослідження особливостей морфології ступнів юнаків та дівчат віком від 14 до 16 років / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 122-126.
417. Коновал В. П. Антропология стоп войсковослужбовців / В. П. Коновал, В. І. Біла // Легка промисловість. – 1994. – № 3. – С. 46-47.
418. Антропометричні дослідження стоп спортсменів кінного виду спорта / Л. П. Денисюк, В. П. Коновал, І. І. Половніков, Л. В. Зубко // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 29-34.
419. Скідан В. В. Дослідження особливостей морфології стоп чоловічого населення України / В. В. Скідан, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2011. – № 4. – С. 106-108.
420. Гаркавенко С. С. Гіпотеза щодо впливу сонячних циклів на антропометричні дані стоп населення / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2010. – № 5. – С. 132-137.
421. Катрич В. М. Вплив сонячної активності на антропометричні дані стоп дітей дошкільного віку / В. М. Катрич, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2010. – № 5. – С. 131-140.
422. Гаркавенко С. С. Прогнозування привабливості ніш ринку взуття на основі чисел Вольфа / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2010. – № 6. – Т. 3. – С. 252-256.
423. Гаркавенко С. С. Емпіричні дослідження варіабельності довжини стоп жінок різних вікових груп / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 2010. – № 3. – С. 46-47.
424. Коновал В. П. Критерии определения внутренней формы и размеров изделий из кожи / В. П. Коновал // Легка промисловість. – К. : КТИЛП, 1979. – С. 69.
425. Омельченко Н. Н. Исследования факторов, влияющих на индивидуальную анатомическую изменяемость параметров тела человека / Н. Н. Омельченко, К. М. Качура, В. П. Коновал // Материалы Международной научно-практической конференции : Текстиль, одежда и средства индивидуальной защиты. – Шахты : ЮРГУЭС, 2010. – С. 68-71.
426. Коновал В. П. Интерпретация первого закона распределения частот размерных признаков стоп / В. П. Коновал // Международный сборник научных трудов. Метрология, стандартизация и сертификация изделий сервиса : теория и практика. – Шахты : ЮРГУЭС, 2007. – С. 78-84.
427. Храмова Н. С. Встановлення залежності та зв'язку основних антропометричних ознак гомілки від довжини ступні / Н. С. Храмова, В. І. Бегняк, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 1999. – № 2. – С. 48-49.
428. Коновал В. П. Анализ корреляционных зависимостей между размерами стоп детей / В. П. Коновал, О. В. Цалюк // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1985. – № 2. – С. 71-74.
429. Омельченко Н. М. Дослідження кісткової будови стоп чоловіків та жінок України / Н. М. Омельченко, В. В. Скідан, В. П. Коновал // Легка промисловість. – 2010. – № 2. – С. 122-126.
430. Розробка раціонального взуття для молоді Західного регіону України. Повідомлення 3. Встановлення закономірностей між різними розмірними ознаками стоп юнаків та дівчат 15-16 років Західного регіону України / М. С. Беднарчук, Н. М. Омельченко, В. П. Кернеш, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2011. – № 3 – С. 112-124.

431. Скидан В. В. Дослідження розташування характерних анатомічних точок стоп жіночого населення України / В. В. Скидан, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 146-149.
432. Чертенко Л. П. Математичне завдання контурів внутрішньої форми взуття / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ – 2002. – С. 38-42.
433. Чертенко Л. П. Проектування параметрів взуттєвих колодок в САПР на основі антропометричних даних ступні людини / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – Ч. 1. – № 1. – С. 112-113.
434. Чертенко Л. П. Проектирование деталей низа обуви на основе колодки в бреде трехмерных САПР / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Международный сборник трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2004. – С. 44-46.
435. Пат. на винахід № 25230 А (A43B23/04) Україна. Спосіб одержання усередненої розгортки з бокових поверхонь колодки за допомогою шаблонів / Храмова Н. С., Коновал В. П. ; опубл. 30.10.1998.
436. Чертенко Л. П. Автоматизоване проектування поздовжньо-осьового перерізу колодок / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 37-38.
437. Первая Н. В. Проектування юнацьких колодок до взуття для ігрових видів спорту на основі антропометричних досліджень ступнів / Н. В. Первая, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 122-126.
438. Чертенко Л. П. Обоснование параметров градирования обувной колодки в среде трехмерных САПР / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Метрологическое обеспечение, стандартизация и сертификация в сфере услуг. Международный сборник. – Шахты : ЮРГУЭС, 2006. – С. 109-110.
439. Петрус Б. Б. Трьохвимірне сканування, як один із сучасних та перспективних методів обміру стопи людини / Б. Б. Петрус, В. П. Коновал, Д. А. Чалих // Науковий вісник Мукачівського державного університету. – 2009. – № 7. – С. 31-35.
440. Чертенко Л. П. Возможности интерполирования поверхности обувной колодки / Л. П. Чертенко, В. П. Коновал // Новое в дизайне, моделировании, конструировании и технологии изделий из кожи. – Шахты : ЮРГУЭС, 2003. – С. 31-41.
441. Скидан В. В. Параметричне корегування розташування контрольних ліній на поверхні взуттєвих колодок / В. В. Скидан, Н. Н. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 56-58.
442. Скидан В. В. Корректировка действующих коэффициентов расположения характерных точек стопы в колодках и обуви / В. В. Скидан, Н. Н. Омельченко, В. П. Коновал // Georgian Scientific New, Международный научный журнал «Научные новости Грузии». Грузия. – Кутаиси, 2009. – № 4. – С. 44-46.
443. Розробка раціональної форми колодки та взуття для старшокласників Південного регіону України. Повідомлення 1. Дослідження особливостей морфології стоп старшокласників Південного регіону України / І. Я. Жорова, Н. М. Омельченко, В. П. Кернеш, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2011. – № 3. – С. 112-124.
444. Скидан В. В. Исследования коэффициентов расположения характерных анатомических точек стопы в колодках и обуви / В. В. Скидан, Н. Н. Омельченко В. П. Коновал // Техническое регулирование – базовая основа качества товаров и услуг. – Шахты : ЮРГУЭС, 2009. – С. 56-57.

445. Коновал В. П. Опис зовнішніх контурів деталей шкіргалантерейних виробів та колодки за допомогою параметричного В-сплайну / В. П. Коновал, П. В. Омельченко, В. І. Чупринка // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2003. – № 5. – Ч. 1. – С. 36-38.
446. Исследование размеров и форм стоп и проектирование колодок для обуви спортивного ориентирования. Сообщение 1. Исследование особенностей морфологии стоп спортсменов-ориентировщиков / В. П. Коновал, Н. Н. Омельченко, В. А. Снаткина, И. И. Половников // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1992. – № 2. – С. 19-21.
447. Исследование размеров и форм стоп и проектирование колодок для обуви спортивного ориентирования. / В. П. Коновал, Н. Н. Омельченко, В. А. Снаткина, И. И. Половников // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1992. – № 3-4. – С. 46-47.
448. Специальные обувные колодки для спортсменов-ориентировщиков / В. П. Коновал, И. И. Половников, Н. Н. Омельченко, В. А. Снаткина // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1992. – № 4. – С. 17-19.
449. Коновал В. П. Нові копили до взуття для людей похилого віку / В. П. Коновал, Н. В. Кузьменко, О. В. Фарнієва // Легка промисловість. – 1993. – № 4. – С. 17-18.
450. Удосконалення методики розробки розмірно-повнотного асортименту взуття / В. П. Коновал, Т. П. Шарапа, Т. Е. Игнатьева [та ін.] // Легка промисловість. – 1988. – С. 28-29.
451. Коновал В. П. Усовершенствование методики расчета размерно-полнотного ассортимента обуви / В. П. Коновал, О. В. Фарниева, Р. И. Колядюк // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 1. – С. 69-79.
452. Гаркавенко С. С. Аналіз методів оцінювання та прогнозування надійності як показника конкурентоспроможності взуття / С. С. Гаркавенко, Т. В. Безсмертна // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2007. – № 469. – С. 189-194.
453. Гаркавенко С. С. Дослідження надійності взуття на основі показника інтенсивності відмов / С. С. Гаркавенко, Т. В. Безсмертна // Держава та регіони. Науково-виробничий журнал. – 2007. – № 594. – С. 189-194.
454. Гаркавенко С. С. Універсальна структурна модель деталей як основа порівняльного аналізу альтернативних технологій виготовлення взуття / С. С. Гаркавенко // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 120-128.
455. Коновал В. П. Особенности ассортиментов колодок и обуви на основе исследования стоп молодежной группы / В. П. Коновал // Международный сборник научных трудов. – Шахты : ЮРГУЭС, 2008. – С. 94-98.
456. Исследование физико-механических свойств материалов верха для термостойкой обуви / В. П. Коновал, Т. П. Шарапа, Т. Е. Игнатьева, О. Н. Карпенко, А. Г. Хрипин // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1988. – № 3. – С. 35-38.
457. Бабич А. І. Модель сушіння п'яtkового вузла взуття при циклодинамічному способі / А. І. Бабич, В. П. Коновал // Вісник ЗНУ. – 2005. – Т. 2. – № 6. – С. 16-17.
458. Коновал В. П. Ресурсозберігаючі технології виробництва взуття / В. П. Коновал, Л. В. Якубова, М. Є. Хом'як // Легка промисловість. – 1997. – № 2. – С. 44-46.

459. Коновал В. П. Універсальний довідник взуттєвика : [навч. посібник] – 3 вид. / Коновал В. П., Гаркавенко С. С., Свістунова Л. Т. [та ін.]. – К. : Лібра, 2010. – 720 с.
460. Гаркавенко С. С. Оцінювання конкурентоспроможності об'єктів в процесі конструкторсько-технологічної підготовки виробництва виробів зі шкіри / С. С. Гаркавенко // Формування ринкової економіки : спец. вип. маркетинг : теорія і практика. – К. : КНЕУ, 2007. – С. 736-744.
461. Бессмертная Т. В. Проблема повышения эксплуатационных характеристик обуви специального назначения и пути ее решения / Т. В. Бессмертная, С. С. Гаркавенко // Международный сборник научных трудов «Техническое регулирование : базовая основа качества товаров и услуг». – Шахты : ЮРГУЭС, 2008. – С. 58-61.
462. Гаркавенко С. С. Напрями розвитку інновацій в легкій промисловості (на прикладі взуття спеціального призначення) / С. С. Гаркавенко, Т. В. Бессмертна // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2006. – № 2. – С. 6-10.
463. Гаркавенко С. С. Дослідження конкурентоспроможності матеріалів для верху спеціального взуття / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 2007. – № 2. – С. 46-47.
464. Бессмертная Т. В. Проблема повышения эксплуатационных характеристик обуви специального назначения и пути ее решения / Т. В. Бессмертная, С. С. Гаркавенко // Международный сборник научных трудов «Техническое регулирование: базовая основа качества товаров и услуг». – Шахты : ЮРГУЭС, 2008. – С. 58-61.
465. Бессмертная Т. В. Оценка рисков появления эксплуатационных дефектов / Т. В. Бессмертная, С. С. Гаркавенко // Международный сборник научных трудов «Метрологическое обеспечение стандартизации и сертификации в сфере услуг». – Шахты : ЮРГУЭС, 2006. – С. 30-34.
466. Якубова Л. В. Проблеми ресурсозбереження у взуттєвій промисловості України // Л. В. Якубова, В. П. Коновал // Международная научная конференция «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности». – Кутаиси, 1993. – С.10-12.
467. Коновал В. П. Наукові дослідження кафедри конструювання та технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну, спрямовані на формування конкурентоспроможних виробів зі шкіри / В. П. Коновал, С. С. Гаркавенко // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 101-107.
468. Оптимизация пакета верха термостойкой обуви / Т. П. Шарапа, Т. С. Макарышева, В. П. Коновал, Р. А. Сарычев-Чумбуридзе // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 3. – С. 55-58.
469. Коновал В. П. Дослідження дефектів, які виникають при виготовленні взуття / В. П. Коновал, В. В. Олійникова, А. В. Щуцька // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 35-41.
470. Коновал В. П. Підхід до розробки енергозберігаючих технологій у взуттєвому виробництві / В. П. Коновал, М. Є. Хомяк, Л. В. Якубова // Легка промисловість. – 1997. – № 3. – С. 56-57.

471. Коновал В. П. До проблеми зменшення енергоємності технологічних процесів кріплення низу взуття / В. П. Коновал, А. В. Оленич // Збірник наукових праць молодих вчених та студентів «Легка промисловість». – К, 1995. – С.84-86.
472. Бессмертная Т. В. Инновации в конструкциях обуви специального назначения / Т. В. Бессмертная, С. С. Гаркавенко // Международный сборник научных трудов Метрология, стандартизация и сертификация изделий сервиса. – Шахты : ЮРГУЭС, 2007. – С. 54–57.
473. Оленич А. В. Експериментальні дослідження процесу розтягнення деталей верху взуття з натуральних шкір / А. В. Оленич, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 3. – Ч. 3. – С. 113-116.
474. Способ циклодинамической сушки обуви с верхом из натуральной кожи и устройство для его осуществления / А. И. Бабич, Л. М. Евдокименко, В. П. Коновал, Н. Е. Хомяк, Л. В. Якубова // Реферативный журнал ВИНТИ «Лёгкая промышленность». – 2001. – С. 8-10.
475. Коновал В. П. Термофиксация формы обуви с верхом из синтетических кож посредством знакопеременных температур / В. П. Коновал, Л. В. Якубова, Н. Е. Хомяк // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1989. – № 3. – С. 51-55.
476. Взуттєве устаткування і його енергозбереження / В. П. Коновал, А. В. Оленич [та ін.] // Наукові праці молодих вчених та студентів ДАЛПУ. – 1998. – Ч. 1. – С. 81-83.
477. Коновал В. П. До проблеми зменшення енергомісткості технологічних процесів кріплення низу взуття / В. П. Коновал, А. В. Оленич // Наукові праці молодих вчених та студентів ДАЛПУ. – 1998. – Ч. 1. – С. 84-86.
478. Коновал В. П. Якість процесів формування взуття з натуральної шкіри / В. П. Коновал, А. В. Оленич // Вісник Державної академії легкої промисловості України. – 2000. – № 1. – С. 101-103.
479. Коновал В. П. Системный подход к исследованию операций термофиксации формы обуви / В. П. Коновал, Л. В. Якубова // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1983. – № 6. – С. 77-82.
480. Коновал В. П. Разработка основ создания и фиксации формы обуви / В. П. Коновал // Сучасные технологии в легкой та текстильной промышленности. – 1995. – С. 23-27.
481. Коновал В. П. Математична модель напружено-деформованого стану юхти при сушінні циклічною дією температур вище та нижче 0 °С / В. П. Коновал, П. П. Луцик // Матеріали республіканської науково-практичної конференції. Проблеми взуттєвої промисловості. – К., 1996. – С. 13-16.
482. Коновал В. П. Применение минусовых и знакопеременных температур при формировании обуви / В. П. Коновал, Л. В. Якубова // Изв. ВУЗов. Технология легкой промышленности. – 1991. – № 6. – С.18-20.
483. Коновал В. П. Построение фрагмента гипотезы формообразования обуви при действии знакопеременных температур / В. П. Коновал // Научные труды участников научно-технической конференции стран СНГ. – Хмельницкий, 1993. – С. 29-31.
484. Коновал В. П. Ресурсозберігаючі технології виробництва взуття / В. П. Коновал, Л. В. Якубова, М. Є. Хом'як // Легка промисловість. – 1997. – № 2. – С. 44-46.

485. Пат. на винахід № 29424 Україна. Спосіб циклодинамічного сушіння взуття з верхом із натуральної шкіри і пристрій для його здійснення / Бабич А. І., Євдокименко Л. М., Коновал В. П. [та ін.]; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6.
486. А. с. № 1241550 СССР. Способ объемного формования носочно-пучкового участка заготовки верха обуви из синтетической кожи / Якубова Л. В., Коновал В. П. [и др.]; заявл. 26.09.1983, опубл. 01.03.1986.
487. А. с. № 1715296 СССР. Способ циклической сушки обуви с верхом из хромовой кожи / Коновал В. П. [и др.]; заявл. 27.02.1989, опубл. 01.11.1991.
488. А. с. № 1679682 СССР. Способ сушки обуви, затянутой на колодку / Коновал В. П. [и др.]; заявл. 24.07.1989; опубл. 22.05.1991.
489. Пат. на винахід № 20837 Україна. Спосіб формування вузлів взуття з термопластичних матеріалів і пристрій для його здійснення. / Лукаш І. Г., Коновал В. П., Надточій В. В. [та ін.]; опубл. 07.10.1997.
490. Стеценко Л. И. Предпосылки к созданию комфортной теплозащитной обуви / Л. И. Стеценко, В. П. Коновал // Международный сборник научных статей [«Проблемы создания гибких технологических линий производства изделий из кожи»]. – Шахты : ЮРГУЭС, 2004. – С.27-29.
491. Коновал В. П. Новые научные разработки в обувной отрасли / В. П. Коновал // International congress on the leather shoe industries. – Budapest, 1998. – С. 325-327.
492. Назаренко Е. М. Проектирование ортопедической обуви для детей с плоскостопными стопами / Е. М. Назаренко, Н. Н. Омельченко, В. П. Коновал // Новое в дизайне, моделировании, конструировании и технологии изделий из кожи. – Шахты : ЮРГУЭС, 2003. – С. 41-44.
493. Коновал В. П. До питання про створення комфортного теплозахисного взуття для будівельників / В. П. Коновал, Л. П. Стеценко // Вісник КНУТД. – 2004. – № 4. – С. 34-36.
494. Коновал В. П. Фактори якісного дитячого взуття / В. П. Коновал, В. М. Катрич // Збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції. – Донецьк, 2002. – С. 71-72.
495. Катрич В. М. Особливості конфікціонування матеріалів у виробництві дитячого взуття. «Foundations for material confectioning in children's footwear manufacturing» / В. М. Катрич, В. П. Коновал, L. Papadato // Корея, Suwon. Материалы 16 симпозиума Achieving commodity Service Excellence in the age of Digital Convergence. – 2008. – Т. 2. – С. 614-616.
496. Омельченко Н. М. Розробка раціонального взуття для молоді Західного регіону України / Н. М. Омельченко, М. С. Беднарчук, В. П. Коновал // Вісник КНУТД. – 2011. – № 1 – С. 106-111.
497. Коновал В. П. Качество обуви начинается с качества антропометрии стоп (к 100-летию Ю. П. Зыбина) / В. П. Коновал // Международный сборник НИР. – Шахты : ЮРГУЭС, 2000. – С. 101-103.
498. Коновал В. П. Спосіб проектування верху взуття / В. П. Коновал, Н. С. Храмова // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2000. – № 6. – С. 44-46.
499. Первая Н. В. Застосування уніфікації при проектуванні дитячого взуття для ігрових видів спорту / Н. В. Первая, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – Ч. 1. – С. 42-44.

500. Катрич В. М. Про деякі особливості забезпечення формостійкості дитячого взуття / В. М. Катрич, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – Том II. – Ч. 1. – 2005. – № 5 – С. 84-86.
501. Коновал В. П. Наукові основи створення і проектування колодки, вибору конструкції та асортименту взуття / В. П. Коновал // К. – 2009. – С. 97.
502. Коновал В. П. Деякі тенденції в техніці та технології взуттєвого виробництва / В. П. Коновал // Легка промисловість. – К. –1997. – № 4. – С. 44-46.
503. Кернеш В. П. Питання визначення комфортних умов стопи у взутті при різних метеорологічних умовах / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – Т.2. – С. 226-228.
504. Кернеш В. П. Дослідження естетичних властивостей взуття методом експертного опитування та ранжування / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ХН. – 2005. – № 6. – Т.2. – С.209-212.
505. Гондарчук П. М. Вплив корегуючих устілок на біомеханіку ходу людей з деформованими ступнями / П. М. Гондарчук, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 137-139.
506. Стеценко Л. И. Материалы и устройства обогрева для обеспечения тепловой комфортности обуви / Л. И. Стеценко, В. П. Коновал // Сборник статей международной научной конференции «Актуальные проблемы науки, техники и экономики производства изделий из кожи». – Витебск, 2004. – С.16-19.
507. Гондарчук П. М. Метод виготовлення індивідуальних ортопедичних устілок / П. М. Гондарчук, В. В. Олійникова, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – Т. 2. – С. 46-48.
508. Шубенок О. С. Ортопедичні пристосування до взуття вагітних жінок / О. С. Шубенок, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – Т. 2. – С. 223-226.
509. Катрич В. Н. Стандартизація детской обуви в Украине – новые подходы. / В. Н. Катрич, В. П. Коновал // Метрологические обеспечения, стандартизация и сертификация в сфере услуг. Международный сборник. – Шахты : ЮРГУЭС, 2006.
510. Беднарчук М. С. Щодо питання про гарантії виробників взуття для молоді / М. С. Беднарчук, В. П. Коновал, Н. І. Попович // Легка промисловість. – 2010. – № 3. – С.37-88.
511. Разработка ассортимента трансформируемой обуви для старшеклассников / Н. Н. Омельченко, В. Ф. Кернеш, Л. П. Чертенко [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции : Текстиль, одежда, обувь, средства индивидуальной защиты в XXI веке. – Шахты : ЮРГУЭС, 2011. – С. 281-291.
512. Первая Н. В. Теоретичні передумови проектування взуття для вагітних жінок / Н. В. Первая, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – Ч.1. – № 1. – С. 76-78.
513. Свидетельство № 28556 СССР. Сапоги рабочие / Шарапа Т. П., Макарышева Т. С., Коновал В. П., Сокирко П. Н. ; приоритет 19.01.1989 ; зарегистр. 26.09.1989.
514. Пат. на КМ № 53178 Україна. Захисне взуття. / Коновал В. П., Червонюк Л. П., Олійникова В. В. ; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18.
515. Деклараційний патент на КМ № 10990 Україна. Взуття з електрообігрівом / Стеценко Л. І., Коновал В. П. ; опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.

516. Деклараційний патент на винахід № 59750 Україна. Захисне взуття / Коновал В. П., Червонюк Л. П., Олійникова В. В. ; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
517. Деклараційний патент на винахід № 33538 Україна. Профілактично-медичне взуття для хворих з патологією ступнів / Бондарчук П. М., Коновал В. П. [та ін.] ; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
518. Колядюк Р. І. Маркетинг розмірно-повнотного асортименту взуття / Р. І. Колядюк, В. П. Коновал // Легка промисловість. – 1990. – № 3. – С. 41-43.
519. Свидетельство № 28575 СССР. Сапоги специальные / Шарапа Т. П., Макарышева Т. С., Коновал В. П., Сокирко П. Н. ; Приоритет изобретения 22.02.1989 ; зарегистр. 26.09.1989.
520. Скиба М. Є. Еколого-економічні аспекти використання відходів полімерних матеріалів, шляхом розробки і впровадження високоефективних технологій їх подрібнення / М. Є. Скиба, О. Б. Гуменюк // Вісник Технол. унів. Поділля. – 1998. – № 4. – С. 112-114.
521. Скиба М. Є. Переробка вторинних ресурсів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Матеріали II міжнародної конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 9-10 лютого 2005 р. – Харків : «ИНЖЭК», 2005. – С. 158-161.
522. Скиба Микола Єгорович Наукові основи ресурсозберігаючих технологій переробки відходів натуральних шкір у матеріали та вироби взуттєвого виробництва : дисертація ... доктора технічних наук : спец. 05.19.06 «Технологія взуттєвих та шкіряних виробів» / Скиба Микола Єгорович, КНУТД. – К., 2004. – 417 с.
523. Скиба М. Є. Аналіз напружено-деформованого стану композиційного матеріалу методом скінчених елементів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський // Матеріали I українсько-польської наук. конф. «Сучасні технології виробництва в розвитку економічної інтеграції та підприємництва», Хмельницький : ТУП, 2003. – С. 165-166.
524. Скиба М. Є. Структурні основи технології розволокнення натуральної шкіри / М. Є. Скиба, В. В. Костицький // Вісник ТУП. – 2004. – № 1. – Ч. 1. – С. 92-98.
525. Скиба Микола Єгорович. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій переробки відходів натуральних шкір у матеріали та вироби взуттєвого виробництва : автореферат дисертації доктора технічних наук : спец. 05.19.06 «Технологія взуттєвих та шкіряних виробів» / Скиба Микола Єгорович; Киевский націон. унів. технологій та дизайну. – К., 2004. – 44 с.
526. Скиба М. Є. Структурні напруження на міжфазних межах елементів надмолекулярної структури / М. Є. Скиба, В. В. Костицький, Л. Ф. Артеменко // Вісник ХНУ. – 2008. – № 2. – С. 180-185.
527. Skyba Mykola. The Change of Leather Features under the Influence of Force Field / Mykola Skyba // The Eleventh World Congress in Mechanism and Mashine Science. – China, Feb. 15, 2004. – P. 376-380.
528. Скиба М. Є. Структурно-механічна модель та метод визначення раціональних параметрів розволокнення натуральних шкіряних матеріалів / М. Є. Скиба // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2002. – № 4. – Ч.1. – С.192-199.
529. Скиба М. Є. Установка для акустичних досліджень ефективних властивостей матеріалів / М. Є. Скиба, Л. Ф. Артеменко, С. А. Демішонкова // Вісник КНУТД. – 2003. – № 2. – С. 16-22.

530. Скиба М. Є. Моделювання структури шкіри при визначенні її ефективних властивостей в процесі розволокнення / М. Є. Скиба // Вісник Чернігівського державного унів-ту. – 2004. – № 21. – С. 236-250.
531. Скиба М. Є. Ослаблення структури шкіряних відходів перед їх розволокненням / М. Є. Скиба // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2004. – № 2. – Ч. 1. – С. 211-217.
532. Скиба М. Є. Визначення ефективних параметрів послаблення волоконної структури шкіри при розтягу / М. Є. Скиба // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2002. – № 6. – С. 263-273.
533. Скиба М. Є. Визначення силових параметрів процесу розволокнення шкіряних відходів у валковому пристрої / М. Є. Скиба // Вісник КНУТД. – 2004. – № 1. – С. 72-79.
534. Скиба М. Є. Визначення раціональних технологічних параметрів пристроїв для розволокнення шкіряних матеріалів / М. Є. Скиба // Вісник Житомирського державного технологічного університету. – 2004. – № 1. – С. 59-65.
535. Скиба М. Є. Послаблення волоконної структури шкіри при двоосному деформуванні / М. Є. Скиба // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2003. – №1. – С. 7-14.
536. Скиба М. Є. Послаблення волоконної структури натуральної шкіри при дії напружень зсуву та розтягу / М. Є. Скиба // Вісник Житомирського державного технологічного університету. – 2003. – № 1. – С. 35-43.
537. Скиба М. Є. Метод маркерів і комірок у задачах руху рідин з вільною поверхнею / М. Є. Скиба, Б. М. Злотенко, О. М. Синюк // Вісник Технол. унів. Поділля. – 1999. – № 6. – С. 142-144.
538. Скиба М. Є. Вирішення задачі про плин рідини з в'язкістю, що є функцією координат / М. Є. Скиба, Б. М. Злотенко, О. М. Синюк // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2000. – № 5. – С. 46-48.
539. Скиба Н. Е. Конечно-разностный метод исследования процесса заполнения прямоугольной пресс-формы путем визуализации потока расплава / Н. Е. Скиба, Б. Н. Злотенко, О. Н. Сынюк // Вісник КДУТД. – 2000. – № 2. – С. 48-53.
540. Скиба М. Є. Моделювання процесу подрібнення та послаблення структури композиційного матеріалу у валковому механізмі з профілем трикутника Рьоло / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2004. – Т. 9. – № 1. – С. 34-39.
541. Скиба М. Є. Моделювання процесу подрібнення та послаблення структури шкіри / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Вісник Тернопільського державного університету. – 2005. – № 1. – С. 192-197.
542. Скиба Н. Е. Исследование эффективности иглофрезерного рабочего органа при дроблении эластомеров / Н. Е. Скиба, В. И. Ищук // Материалы международной науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства». – Витебск : Витебский государственный технологический университет, 2003. – С. 23-26.
543. Скиба М. Є. Моделювання процесу подрібнення композиційних матеріалів з використанням методу скінчених елементів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2003. – № 6. – Т. 2. – Ч. 1. – С. 7-11.

544. Скиба М. Є. Числове моделювання технологічного процесу кавітаційного розволокнення відходів шкіри / М. Є. Скиба // Вісник КДУТД. – 2003. – № 3. – С. 226-232.
545. Скиба М. Є. Числове моделювання течії композиційної рідини в порожнині кавітаційного розволокнювача / М. Є. Скиба // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2003. – № 2. – С. 44-47.
546. Скиба М. Є. Концепція гідродинамічного розволокнення відходів шкіряних матеріалів у виробництві взуттєвих картонів / М. Є. Скиба // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2003. – № 5. – Ч. 1. – С. 178-186.
547. Скиба М. Є. Impact – програмний комплекс для нелінійного динамічного аналізу / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка / Технічно-економічне сприяння розвитку підприємництва : збірник праць II польсько-української наук. конф. – Краків : Краківська політехніка, 2005. – С. 249-258.
548. Скиба М. Є. Гідродинамічне розволокнення відходів шкіряних матеріалів / М. Є. Скиба // Технічно-економічне сприяння розвитку підприємництва : збірник праць II польсько-української наукової конференції. – Краків : Краківська політехніка, 2005. – С. 446-447.
549. Скиба М. Є. Impact – програмний комплекс для нелінійного динамічного аналізу / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Вісник ХНУ. – 2006. – № 1. – С. 70-75.
550. Скиба М. Є. Методика розрахунку технологічних та конструктивних параметрів молоткового подрібнювального обладнання / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Золотенко // Вісник ХНУ. – 2008. – № 2. – С. 41-45.
551. Скиба М. Є. Розробка методу оптимізації топології та форми виробів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Золотенко // Вісник КНУТД. – 2008. – № 4. – С. 73-77.
552. Скиба М. Є. Методики пошуку оптимальних параметрів для нелінійних моделей / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Янковець // Тези доповідей IV міжнародної конференції «україно-польські наукові діалоги», Хмельницький-Яремче, 2011. – С. 188-198.
553. Скиба М. Є. Визначення можливостей використання валкового механізму для переробки гуми у високоеластичному стані / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Г. С. Головка // Вісник ХНУ. – 2005. – № 1. – С. 76-79.
554. Скиба М. Є. Визначення основних параметрів конструкції молоткового подрібнювача текстильних та волокнистих відходів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Філіпченко // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2003. – № 1. – С. 105-109.
555. Скиба Н. Е. Методика математичного моделювання технології та механізмів легкої промисловості : навч. посібник / Н. Е. Скиба, Г. А. Піскорський, А. К. Кармаліта ; під ред. Н. Е. Скиби. – К. : Віпол, 1997. – 288 с.
556. Скиба М. Є. Технологічні процеси і обладнання для розволокнення шкіряних та волокнистих матеріалів : монографія / М. Є. Скиба. – Хмельницький : ПП Ковальський В.В. – 2003. – 136 с.
557. Скиба М. Є. Технологічні пристрої для розволокнення шкіри / М. Є. Скиба // Вісник КНУТД. – 2003. – № 4. – С. 200-206.

558. Скиба М. Є. Проектування технологічного процесу розволокнення шкіряних матеріалів на валкових пристроях / М. Є. Скиба // Вісник Житомирського державного технологічного університету. – 2004. – № 2. – С. 48-56.
559. Скиба М. Є. Обладнання для переробки відходів : монографія / М. Є. Скиба. – Хмельницький : ПП Ковальський В. В. – 2004. – 124 с.
560. Молотковий подрібнюючий пристрій для текстильних та волокнистих матеріалів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Філіпченко, Г. С. Головка // Матеріали II міжнародної конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків : ИНЖЭК, 2005. – С. 163-166.
561. Скиба Н. Е. Уравнение движения поршня в цилиндре гидравлического привода шиберного магазинно-загрузочного устройства / Н. Е. Скиба, Г. А. Пискорский, Н. А. Сивченко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1976. – № 6. – С. 176-182.
562. Скиба Н. Е. Исследование переходных процессов в цилиндре гидравлического привода шиберного магазинного устройства / Г. А. Пискорский, Н. Е. Скиба, Н. А. Сивченко // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. – 1978. – № 2. – С. 93-97.
563. Скиба М. Є. Методика розрахунку механізмів з гідравлічним приводом машин легкої промисловості : навч. посібник / М. Є. Скиба. – Хмельницький : ТУП, 1998. – 120 с.
564. Скиба Н. Е. Разработка устройства для разволокнения натуральных кож / Н. Е. Скиба, А. Б. Гуменюк // Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем. – К. : УМК ВО. – 1990. – С. 129-132.
565. Скиба М. Є. Динаміка гідравлічного приводу машин легкої промисловості : монографія / М. Є. Скиба. – Хмельницький : ТУП, 1997. – 156 с.
566. Скиба М. Є. Методика розрахунку механізмів з гідравлічним приводом машин легкої промисловості : монографія / М. Є. Скиба. – Хмельницький : ТУП, 1998. – 127с.
567. Скиба М. Є. Експлуатація, обслуговування та ремонт машин : навч. посібник / Скиба М. Є., Іщук В. І. ; під ред. М. Є. Скиби. – Хмельницький: ХНУ, 2005. – 209 с.
568. Скиба М. Є. Розрахунок з'єднань електромеханічних систем : навч. посіб. / М. Є. Скиба, І. В. Петко, В. В. Кострицький, Г. М. Драпак ; під ред. М. Є. Скиби. – Львів : Новий Світ-2000, 2010. – 150 с.
569. Скиба М. Є. Основи проектування прес-форм для лиття під тиском виробів з полімерів : навч. посібник / М. Є. Скиба, О. П. Бурмістенков, Б. М. Злотенко; під ред. М. Є. Скиби. – К. : ІЗМО, 1999. – 112 с.
570. Скиба М. Є. Експериментальні дослідження впливу конструкції прес-форми взуттєвого виробництва на процес її заповнення полімерним матеріалом / М. Є. Скиба, Б. М. Злотенко, О. М. Синюк // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2002. – №2. – С. 18-21.
571. Скиба М. Є. Розробка та вдосконалення прес-форм для лиття низу взуття / М. Є. Скиба, О. М. Синюк // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2001. – № 3 – С. 136-138.
572. Skyba M. Improvement of Footwear Moulding Machines for the Production of the Advanced Reliability Items / M. Skyba, O. Synyuk // The eleventh world congress in Mechanism and Machine Science // Editor Tian Huang School of Mechanical Engineering Tianjin University, Tianjin, China. – 2004. – V. 5. – P. 2212-2216.

573. Skyba M. Improvement of press-forms for polymeric items moulding / M. Skyba, O. Synyuk // IV international scientific conference: Optimization of Production Systems in Foundries / Editor Archive of foundry, Lodz, Poland. – 2004. – P. 235-258.
574. Скиба М. Є. Числове моделювання процесу заповнення порожнини прес-форми складної конфігурації / М. Є. Скиба, Б. М. Злотенко, О. М. Синюк // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2004. – № 5. – С. 38-41.
575. Скиба М. Є. Експериментальне дослідження процесу утворення спаїв та впливу орієнтації спаїв на експлуатаційні властивості полімерних виробів / М. Є. Скиба, О. М. Синюк // Вісник ХНУ. – 2005. – № 4. – Ч. 1. – Т. 2. – С. 72-75.
576. Скиба Н. Е. Струйное течение полимера в литьевой пресс-форме / Н. Е. Скиба, Б. Н. Злотенко, А. П. Бурмистенков // Збірник наук. праць «Проблеми сучасного машинобудування». – Хмельницький : ТУП, 1996. – С. 67-68.
577. Скиба М. Є. Розробка методики пошуку оптимальних параметрів для нелінійних моделей / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайловський, Е. О. Янковець // Вісник КНУТД. – 2010. – С. 122-128.
578. Виробництво литих деталей та виробів з полімерних матеріалів у взуттєвій та шкіргалантерейній промисловості : монографія / М. Є. Скиба, О. П. Бурмістенков, Б. М. Злотенко [та ін.] ; під ред. В. П. Коновалова. – Хмельницький : ХНУ. – 2007. – 255 с.
579. Скиба М. Є. Вплив структури литих полімерних деталей на їх міцність / М. Є. Скиба, О. П. Бурмістенков, Б. М. Злотенко // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – С. 104-107.
580. Грищенко І. М. Особливості трансформаційних змін в економіці України / І. М. Грищенко // Підприємництво, господарство і право. – 2007. – № 3. – С. 149-152.
581. Реструктуризація промисловості в умовах інвестиційно-інноваційного розвитку економіки : монографія / А. П. Гречан, І. М. Грищенко, М. П. Денисенко [та ін.]. – К. : ТОВ «Дорадо-друк», 2009. – 719 с.
582. Легка промисловість України: теоретико-методологічні засади управління розвитком в умовах інтеграції до СОТ : монографія / Ю. В. Гончаров, І. М. Грищенко, А. О. Дворецький [та ін.]. – К. : КНУТД, 2011. – 332 с.
583. Грищенко І. М. Features of Innovative Development of Educational Services Market in Ukraine : монографія «Current trends in economic science» / під ред. dr J. Gazda., R. Kasperowicz. – Київ-Познан, Publishin House, 2011. – 168 с.
584. Грищенко И. М. Особенности устойчивого развития рынков в странах Восточной Европы : монография. 2-е издание / И. М. Грищенко, Г. Дайнора, Б. Томаш. – Киев-Каунас-Щецин : Publishin House, 2011. – 238 с.
585. Гаркавенко С. С. Маркетинг як форма адаптації фірми до змін зовнішнього середовища / С. С. Гаркавенко // Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика управління організацією з погляду тисячоліть». – К. : Політехніка. – 2001. – С. 56-57.
586. Гаркавенко С. С. Маркетинговий аспект ефективності управління фірмою на регіональному ринку / С. С. Гаркавенко // Сіверянський літопис. – 2002. – № 3. – С. 168-171.
587. Гаркавенко С. С. Маркетингові дослідження в системі управління конкурентоспроможністю продукції / С. С. Гаркавенко // Зб. наукових праць Східно-українського націон. універ. – Луганськ : СНУ. – 2002. – № 8. – С. 38–44.

588. Гаркавенко С. С. Маркетинг – сім кроків до успіху: дослідження ринку / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 1994. – № 1. – С. 60-62.
589. Грищенко І. М. Вивчення попиту на ринку товарів та послуг / І.М. Грищенко // Економіка та держава. – 2006. – №3. – С. 21-23.
590. Грищенко І. М. Потенціал ринкового попиту / І. М. Грищенко // Вісник Херсонського НТУ. – 2006. – № 1. – С. 7-10.
591. Грищенко І. Forming peculiarities of the demand and supply at the local consumer market in Ukraine / І. Грищенко, Ю. Білан // Збірник наукових праць «Current trends in economic science» ; під ред. dr J. Gazda. – Познань : Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, 2007. – С. 23-26.
592. Інвестиційно-інноваційна діяльність : теорія, практика, досвід : монографія / А. П. Гречан, І. М. Грищенко, М. П. Денисенко, Л. І. Михайлова [та ін.]. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2008. – 1050 с.
593. Інвестиційно-інноваційна діяльність: теорія, практика, досвід: монографія / А. П. Гречан, І. М. Грищенко, М. П. Денисенко, Л. І. Михайлова [та ін.]. – Суми : ВТД «Університетська книга», 2008. – 1050 с.
594. Інноваційні процеси в змішаній економіці. Т. 2 : монографія / А. П. Гречан, І. М. Грищенко, М. П. Денисенко [та ін.]. – К. : ІПК ДСЗУ, 2008. – С. 239.
595. Грищенко І. М. Формування конкурентного середовища на ринку послуг України / І. М. Грищенко // Підприємництво, господарство і право. – 2007. – № 5. – С. 163-166.
596. Грищенко І. Incentives for business competition at the local consumer market in Ukraine : монографія / І. Грищенко, Ю. Білан // 36. наукових праць «Microeconomics conditions of economy competitiveness». – Польща : University of Szczecin, microeconomics department, 2008. – С. 136-144.
597. Гаркавенко Світлана Степанівна. Розвиток наукових основ проектно-технологічних робіт створення конкурентоспроможної продукції взуттєвої та шкіргалантерейної галузі : автореферат дис ... доктора технічних наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Гаркавенко Світлана Степанівна ; КНУТД. – К., 2009. – 37 с.
598. Гаркавенко С. С. Структурно-логическая модель формирования ассортимента обуви / С. С. Гаркавенко // Georgian Scientific News ; Internation Scientific Journal. – 2009. – № 3. – С. 32-37.
599. Гаркавенко С. С. Метод формування структури асортименту взуття на основі ANCOVA-моделі / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2009. – № 5. – С. 178–182.
600. Гаркавенко С. С. Маркетинг : навчальний посібник. – К. : Лібра, 1996. – 384 с.
601. Гаркавенко С. С. Метод формування структури асортименту взуття на основі ANCOVA-моделі / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2009. – № 5. – С. 178–182.
602. Гаркавенко С. С. Особливості формування асортименту взуття на основі концепції життєвого циклу товару / С. С. Гаркавенко // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2008. – № 623. – С. 34–38.
603. Гаркавенко С. С. Методичні підходи до формування асортименту підприємства в умовах ринкового середовища / С. С. Гаркавенко, Г. В. Михайлик // Науковий вісник Київського гуманітарного інституту. – 2007. – № 1. – С. 55–66.
604. Гаркавенко С. С. Формування асортименту підприємства в умовах монополістичної конкуренції / С. С. Гаркавенко, Г. В. Михайлик // Держава та регіони. – 2007. – № 1. – С. 83–88.

605. Гаркавенко Светлана Степановна. Технологическая подготовка производства первых опытных партий и особо модных кожгалантерейных изделий : автореф. дис. ... кандидата технических наук : спец. 05.19.06 «Технология обувных и кожевенно-галантерейных изделий» / Гаркавенко Светлана Степановна ; Киевский технологический ин-т легкой пром-сти. – К., 1987. – 17 с.
606. Гаркавенко С. С. Методологія формування товарної політики на підприємствах взуттєвої галузі / С. С. Гаркавенко // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2003. – № 469. – С. 350-354.
607. Королькова В. С. Совершенствование нормативно-технической документации на перчаточные изделия / В. С. Королькова, В. П. Нестеров, С. С. Гаркавенко / Труды I-ой научно-практической конференции «Современная контрольно-испытательная техника промышленных изделий и их сертификация». – К. : ДАЛПУ. – 1997. – Т. 1. – С. 238-240.
608. Гаркавенко С. С. Формування конструкторсько-технологічних характеристик взуття на основі сумісного аналізу / С. С. Гаркавенко // Вісник Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. – 2007. – № 1. – С. 102-108.
609. Гаркавенко С. С. Розвиток асортименту виробів шкіргалантереї з врахуванням попиту покупців / С. С. Гаркавенко, В. П. Нестеров // Легка промисловість. – 1983. – № 1. – 1983. – С. 50-52.
610. Гаркавенко С. С. Товарна політика / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість / Гаркавенко С. С. – 1995. – № 1. – С. 56–57.
611. Гаркавенко С. С. Формування асортименту продукції на основі АВС-аналізу / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 1998. – № 2. – С. 56-57.
612. Гаркавенко С. С. Управління товарною політикою на підприємствах взуттєвої галузі / С. С. Гаркавенко // Тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції «Маркетинг та логістика в системі менеджменту». – Львів : Львівська політехніка, 2002. – С. 60-61.
613. Гаркавенко С. С. Дослідження конкурентоспроможності взуттєвих матеріалів на основі кластерного аналізу / С. С. Гаркавенко // Вісник Державної академії легкої пром. України. – 2000. – № 1. – С. 99-100.
614. Гаркавенко С. С. Торгова марка фірми і конкуренція на ринку взуття / С. С. Гаркавенко, Н. В. Маринська, О. В. Семеряка, І. В. Тереня // Легка пром. – 1998. – № 1. – С. 57-58.
615. Гаркавенко С. С. Выбор способа крепления ручек к сумкам / С. С. Гаркавенко, В. П. Нестеров // Кожев.-обувная пром. – 1981. – № 12. – С. 53-56.
616. Гаркавенко С. С. Об улучшении эксплуатационных характеристик поясных ремней / С. С. Гаркавенко // Кожев.-обувная пром. – 1983. – № 2. – С. 33-34.
617. Гаркавенко С. С. Підготовка виробництва перших дослідних партій виробів / С. С. Гаркавенко, В. П. Нестеров // Легка промисловість. – 1985. – № 4 – С. 41-43.
618. Гаркавенко С. С. Особливості проектування потоків по випуску перших дослідних партій шкіргалантерейних виробів / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – № 3. – 1989. – С. 43-45.
619. Гаркавенко С. С. Аналіз маркетингових стратегій фірм взуттєвої галузі / С. С. Гаркавенко // Стратегія економічного розвитку України. – 2001. – № 5. – С. 203-210.
620. Гаркавенко С. С. Маркетинг : підручник. – 7 вид. – К. : Лібра, 2010. – 720 с.

621. Грищенко І. М. Розвиток конкурентних засад та антимонополізму в посередницькій діяльності / І. М. Грищенко // Вісник КНУТД. – 2006. – № 2. – С. 139-144.
622. Грищенко І. М. Системний підхід до проблем управління посередницькими організаціями / І. М. Грищенко // Актуальні проблеми економіки. – 2007. – № 11. – С. 61-66.
623. Грищенко І. М. Обґрунтування комерційних рішень посередниками / І. М. Грищенко // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 153-163.
624. Грищенко І. М. Трансформація відносин власності: інституційно-організаційний аспект вдосконалення комерційної діяльності посередників. / І. М. Грищенко // Вісник ХНУ. – 2006. – № 1. – С. 213-216.
625. Грищенко І. М. Механізми державного регулювання комерційно-посередницької діяльності / І. М. Грищенко // Економіст України. – 2006. – № 5. – С. 30-33.
626. Грищенко І. М. Дослідження становлення лізингового посередництва / І. М. Грищенко // Актуальні проблеми економіки. – 2006. – № 8. – С. 61-66.
627. Грищенко І. М. Формування механізму управління комерційним посередництвом : монографія / І. М. Грищенко – К. : Грамота, 2007. – 368 с.
628. Грищенко І. М. Комерційна діяльність посередницьких підприємств : навч. посіб. / І. М. Грищенко. – К. : КНУТД, 2005. – 80 с.
629. Грищенко І. М. Маркетингові основи комерційного посередництва : навч. посіб. / І. М. Грищенко – К. : Грамота, 2006. – 304 с.
630. Грищенко І. М. Комерційна діяльність посередницьких підприємств : підручник / І. М. Грищенко. – К. : Грамота, 2009. – 448 с.
631. Грищенко І. М. Бізнес в сфері комерційних послуг / І. М. Грищенко // Вісник КНУТД. – 2006. – № 6. – С. 124-126.
632. Грищенко І. М. Фактори розвитку комерційних послуг в економіці України / І. М. Грищенко // Економіка та держава. – 2007. – № 2. – С. 21-23.
633. Гаркавенко С. С. Роль фірмових магазинів у вдосконаленні виробництва шкіргалантерейних виробів / С. С. Гаркавенко, Б. С. Фельдман, А. Я. Доній // Легка промисловість. – 1984. – № 4. – С. 12-13.
634. Гаркавенко С. С. Споживчі переваги на ринку рукавичок / С. С. Гаркавенко, В. С. Королькова // Легка промисловість. – 1997. – № 3. – С. 61-62.
635. Гаркавенко С. С. Споживчі переваги на українському ринку взуття / С. С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 1997. – № 4. – С. 55-56.
636. Грищенко І. М. Інноваційні підходи до дослідження кон'юнктури товарних ринків / І. М. Грищенко // Проблеми науки. – 2006. – № 6. – С. 9-12.
637. Грищенко І. М. Розвиток комерційної діяльності підприємств гуртової торгівлі / І. М. Грищенко // Актуальні проблеми економіки. – 2007. – № 2. – С. 4-8.
638. Грищенко І. М. Стан та перспективи лізингового бізнесу в Україні / І. М. Грищенко, Т. Л. Семикопний // Вісник КНУТД. – 2007. – № 1. – С. 102-106.
639. Грищенко І. М. Інноваційні підходи до обслуговування населення / І. М. Грищенко // Ринок праці та зайнятість населення. – 2009. – № 1. – С. 30-33.
640. Грищенко І. М. Науково-технічні новації у комерційній діяльності / І. М. Грищенко // Актуальні проблеми економіки. – 2006. – № 5. – С. 86-90.
641. Грищенко І. М. Особливості розвитку комерційних відносин в Україні / І. М. Грищенко // Проблеми науки. – 2006. – № 10. – С. 15-17.

642. Грищенко І. М. Історичний аспект розвитку етичних принципів комерційної діяльності / І. М. Грищенко // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – Т. 2. – С. 165-167.
643. Грищенко І. М. Комерційна діяльність в роздрібній торгівлі / І. М. Грищенко // Актуальні проблеми економіки. – 2007. – № 3. – С. 103-107.
644. Гаркавенко С. С. Сегментування ринку за групами споживачів як основа формування конкурентоспроможності в умовах перенасиченості ринку взуття / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2010. – № 4. – С. 181-186.
645. Гаркавенко С. С. Цінові стратегії фірми: сутність, умови застосування та обмеження / С. С. Гаркавенко // Стратегія економічного розвитку України. – 2002. – № 6. – С. 235-242.
646. Грищенко І. М. Прогнозування комерційного підприємництва на локальному ринку / І. М. Грищенко, Білан Ю. В. // Актуальні проблеми економіки. – 2007. – № 5. – С. 95-98.
647. Гаркавенко С. С. Критерії оцінювання привабливості ринкових ніш на ринку взуття / С. С. Гаркавенко // Вісник Донецького університету. – 2002. – № 2-1. – С. 170-175.
648. Гаркавенко С. С. Математичне моделювання асортименту виробів зі шкіри з використанням фіктивних змінних / С. С. Гаркавенко // Вісник ХНУ. – 2009. – № 4. – С. 53–57.
649. Гаркавенко С. С. Тенденції розвитку ринку взуття та стратегічні альтернативи росту взуттєвого підприємства / С. С. Гаркавенко // Вісник КДУТД. – 2001. – № 3. – С. 92–97.
650. Грищенко І. М. Методологічні основи екологоорієнтованого розвитку підприємств легкої промисловості / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, І. О. Тарасенко // Актуальні проблеми економіки. – 2012. – № 8. – С. 238-252.

Наукове видання

Данилкович Анатолій Григорович, доктор технічних наук
Грищенко Іван Михайлович, доктор економічних наук
Ліщук Віктор Іванович, доктор технічних наук
Плаван Вікторія Петрівна, доктор технічних наук
Касьян Едуард Євгенович, доктор технічних наук
Жигоцький Олександр Григорович, кандидат хімічних наук
Коновал Віктор Павлович, доктор технічних наук
Гаркавенко Світлана Степанівна, доктор технічних наук
Скиба Микола Єгорович, доктор технічних наук

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ І ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ

Монографія

Комп'ютерна верстка авторів

Підп. до друку 11.09.2012 р. Формат 60х84 1/16. Папір офс. Гарнітура Times
Друк офсетний. Умовн. др. арк. 19,99. Облік.-вид. арк. 24,60.

Тираж 500. Зам. 19-456. Ціна договірна.

Віддруковано в друкарні "Видавництво «Фенікс»"

03680, м. Київ, вул. Шутова, 13б, т. 501-93-01

Св-во ДК 271 від 07.12.2000 р.