

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ
О. Р. МОКРОУСОВА

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
ПРОЦЕСІВ ФІНІШНОГО ФОРМУВАННЯ
ШКІРЯНО-ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

2025

УДК [675.023:675.6]:661.182(075.8)

Д18

Рецензенти:

Кузьмінський Є. В. – д-р хім. наук, професор кафедри біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Мережко Н. В. – д-р техн. наук, професор, зав. кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету.

*Рекомендовано до видання Вченою радою
Київського національного університету технологій та дизайну
(протокол № 2 від 17 вересня 2025 р.)*

Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р.

Д18 Фізико-хімічні особливості процесів фінішного формування шкіряно-хутрових матеріалів: моногр. / за ред. А. Г. Данилковича. Київ: КНУТД, 2025. 180 с.

ISBN 978-617-7763-63-4

У монографії викладено теоретичні основи і практичні аспекти сушильно-зволожувальних процесів і операцій шкіряного та хутрового напівфабрикату. Наведено методи комп'ютерного моделювання і багатопараметричної оптимізації складу оздоблювальних композицій та варіанти практичного їх використання.

Рекомендовано студентам денної та дистанційної форм навчання першого рівня вищої освіти (бакалаврського), магістрам, аспірантам та науковим працівникам відповідної галузі. Може бути корисна для працівників шкіряних і хутрових підприємств.

Лл. 30. Табл. 68. Бібліогр. 46.

УДК [675.023:675.6]:661.182(075.8)

ISBN 978-617-7763-63-4

© А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, 2025

© КНУТД, 2025

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

KYIV NATIONAL UNIVERSITY
OF TECHNOLOGIES AND DESIGN

Anatolii DANYLKOVYCH
Olena MOKROUSOVA

**PHYSICO-CHEMICAL FEATURES
OF FINISHING PROCESSES
OF LEATHER AND FUR MATERIALS**

Monograph

2025

UDC [675.023:675.6]:661.182(075.8)

Da18

Reviewers:

- Ye. Kuzminskyi* – Doctor of Chemical Sciences, professor of the Department of Bioenergy, Bioinformatics and Environmental Biotechnology of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”;
- N. Merezko* – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Commodity Studies and Customs Kyiv National University of Trade and Economics.

*Monograph has been recommended by Scientific Council
of Kyiv National University of Technologies and Design
(Protocol No 2 from 17.09.2025)*

A. Danylkovych, O. Mokrousova

Da18 Фізико-хімічні особливості процесів фінішного формування шкіряно-хутрових матеріалів : monograph / edited by. A. Danylkovych. Kyiv: KNUTD, 2025. 180 p.

ISBN 978-617-7763-63-4

The monograph presents the theoretical foundations and practical aspects of drying and moisturising processes and operations for leather and fur semi-finished products. It describes methods of computer modelling and multi-parameter optimisation of the finishing compositions and options for their practical use.

The monograph is recommended for full-time and part-time students of the first level of higher education (bachelor's degree), masters, postgraduate students and researchers in the relevant field. It may be useful for employees of leather and fur enterprises.

UDC [675.023:675.6]:661.182(075.8)

ISBN 978-617-7763-63-4

© A. Danylkovych, O. Mokrousova, 2025

© KNUTD, 2025

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	7
ПЕРЕДМОВА	8
1 СУШИЛЬНО-ЗВОЛОЖУВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ	9
1.1 Роль капілярно-пористої структури колагену напівфабрикату при взаємодії з водою	10
1.2 Структурні зміни в напівфабрикаті при сушінні	27
1.3 Фізико-хімічні особливості процесів сушіння напівфабрикату	34
1.4 Технологічні особливості процесів сушіння напівфабрикату	42
1.5 Фізико-хімічні особливості процесу зволоження	62
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОЗДОБЛЮВАННЯ НАПІВФАБРИКАТУ	67
2.1 Матеріали та реагенти для оздоблювання напівфабрикату	68
2.2 Властивості напівфабрикату перед оздоблюванням	71
2.3 Розроблення технологій оздоблювального покриття напівфабрикату	75
2.3.1 Оздоблювання шкіряного напівфабрикату з використанням реагентів компанії BASF	76
2.3.2 Полімер-мінеральне оздоблювання напівфабрикату...	80
2.3.3 Оздоблювання напівфабрикату з використанням поліуретанів	93
2.3.4 Оздоблювання напівфабрикату з використанням шкіряного порошку	106
2.3.5 Оздоблювання напівфабрикату алкенмалеїноюю композицією	123
2.3.6 Вторинне оздоблювання шкіри з використанням металокомплексного барвника	161
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	173

CONTENT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	7
FOREWORD	8
1 СУШИЛЬНО-ЗВОЛОЖУВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ	9
1.1 Роль капілярно-пористої структури колагену напівфабрикату при взаємодії з водою	10
1.2 Структурні зміни в напівфабрикаті при сушінні	27
1.3 Фізико-хімічні особливості процесів сушіння напівфабрикату	34
1.4 Технологічні особливості процесів сушіння напівфабрикату	42
1.5 Фізико-хімічні особливості процесу зволоження	62
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОЗДОБЛЮВАННЯ НАПІВФАБРИКАТУ	67
2.1 Матеріали та реагенти для оздоблювання напівфабрикату	68
2.2 Властивості напівфабрикату перед оздоблюванням	71
2.3 Розроблення технологій оздоблювального покриття напівфабрикату	75
2.3.1 Оздоблювання шкіряного напівфабрикату з використанням реагентів компанії BASF	76
2.3.2 Полімер-мінеральне оздоблювання напівфабрикату...	80
2.3.3 Оздоблювання напівфабрикату з використанням поліуретанів	93
2.3.4 Оздоблювання напівфабрикату з використанням шкіряного порошку	106
2.3.5 Оздоблювання напівфабрикату алкенмалеїноюю композицією	123
2.3.6 Вторинне оздоблювання шкіри з використанням металокомплексного барвника	161
REFERENCES	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АВ	– акрилова емульсії МБМ-3 вихідна
АКЕА	– алкілкарбоксиетаноламіни
АМ	– акрилова емульсії МБМ-3 модифікована АКЕА
АМК	– алкенмалеїнова композиція
АМП	– алкенмалеїновий полімер
АН	– акриловий непігментований ґрунт
АП	– акриловий пігментований ґрунт
ВРХ	– велика рогата худоба
КВП	– композиція вторинного покриття
КЖ	– контрольне жирування
КО	– контрольне оздоблення АМП
ОК	– олеїнова кислота
ОСХ	– основний сульфат хрому
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПВС	– полівініловий спирт
ПК	– пігментний концентрат
ПУА-Д	– поліуретанакрилова дисперсія
ПУЛ	– поліуретановий латекс
ПФЕ	– повний факторний експеримент
ПШФ	– порошок шкіряний фарбований
РЖ	– риб'ячий жир
РЗК	– реакційноздатна поліуретанова композиція
ХВН	– хутровий велюр нутрій
ХВО	– хутровий велюр овчини
ХМ ММТ	– хроммодифікований монтморилоніт
ШП	– шкіряний порошок

ПЕРЕДМОВА

Виробництво шкіри і хутра характеризується багатостадійністю та використанням великої кількості хімічних реагентів і матеріалів різного функціонального призначення. У цьому відношенні особливого значення набувають процеси фінішного формування шкіряних та хутрових матеріалів. Ці процеси включають доведення напівфабрикату до повітряно-сухого стану, формування на поверхні напівфабрикату оздоблювального покриття, що включає плівкоутворювач, пігментний концентрат, диспергатор та інші допоміжні речовини. При цьому відбувається активна взаємодія інгредієнтів оздоблювальної композиції з колагеном напівфабрикату, яка супроводжується фактичним формуванням споживних властивостей готових шкіряних і хутрових матеріалів. Разом з тим суттєве значення має вибір ефективних оздоблювальних покривних композицій, які можуть включати пігментні концентрати синтетичного та натурального походження, у тому числі шкіряний порошок як вторинний ресурс шкіряного виробництва.

При розробленні ефективних оздоблювальних композицій активне значення має раціональний вибір методу багатопараметричної оптимізації їх складу з використанням комп'ютерного моделювання. У зв'язку з широким асортиментом виробів з шкіри та хутра і відповідними вимогами до їх споживних властивостей виникає необхідність у визначенні комплексу багатьох фізико-хімічних властивостей залежно від умов їх експлуатації. Водночас суттєве значення має вторинне оздоблювання для відновлення експлуатаційних властивостей одягових і галантерейних виробів завдяки використанню покривних композицій певного хімічного складу.

1 СУШИЛЬНО-ЗВОЛОЖУВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ

Від ефективного проведення процесів сушіння і зволоження шкіряного та хутрового напівфабрикату залежать якісні характеристики готових матеріалів. Зокрема це стосується, насамперед, їх фізико-механічних властивостей. При цьому суттєво змінюється капілярно-пориста структура напівфабрикату. Їх проведення необхідно для якісного виконання наступних оздоблювальних процесів і операцій.

Сушіння напівфабрикату проводиться після фарбувально-жирувальних процесів для видалення зайвої вологи. Оскільки це є процес енергоємний і трудомісткий, то для економії енергії, полегшення праці і часу до 20 % вологи перед сушінням видаляється віджиманням. Залежно від виду напівфабрикату і обладнання вміст вологи у віджатому напівфабрикаті становить 45–60 %. Решту вологи до повітряно-сухого стану напівфабрикату видаляють сушінням. Умовно розрізняють три види сушіння: основне сушіння, підв'ялювання і підсушування.

При основному сушінні вміст вологи в напівфабрикаті знижується до 10–14 %. При цьому з напівфабрикату видаляється волога намокання, а також так звана капілярна волога, що знаходиться в мікрокапілярах і утримується в них силами поверхневого натягу. В заключний період сушіння видаляється гідратаційна волога, що зв'язана з колагеном дерми за допомогою водневих зв'язків і електростатичного притягування.

При підв'ялюванні з напівфабрикату видаляється тільки частини вологи. Цей процес використовують у виробництві шкір для низу взуття і юкти перед розведенням напівфабрикату. При підсушуванні вміст вологи в напівфабрикаті після

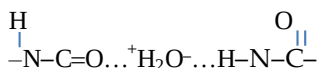
зволоження чи покривного фарбування доводять до рівноважного значення, що відповідає вимогам діючих стандартів на шкіряний і хутровий матеріали.

1.1 Роль капілярно-пористої структури колагену напівфабрикату при взаємодії з водою

Колоїдно-хімічні особливості гідрофільно-гідрофобної пористої структури напівфабрикату обумовлюють необхідність послідовного проведення його сушильно-зволожувальних процесів при формуванні шкіряних і хутрових матеріалів. У шкіряно-хутровому напівфабрикаті розрізняють три види вологи: намокання, капілярна та гідратаційна. Волога намокання заповнює в напівфабрикаті великі капіляри й пустоти, які мають радіус приблизно в 100 разів більший, ніж малі, а їх кількість на 1 см² площі шкіри досягає 4 млн [24]. До них належать макрокапіляри з радіусом, більшим 0,1 мкм. Волога намокання поглинається напівфабрикатом лише при безпосередньому контакті з водою, при цьому волокниста структура напівфабрикату повністю обводнюється. Маса напівфабрикату збільшується при його занурюванні у воду. Причому, приріст маси напівфабрикату у відсотках, визначений від маси абсолютно сухого зразка, називається вологовмістом, а після перерахунку на 18 %-ву вологість – намоканням. Волога намокання розчиняє в напівфабрикаті всі розчинні речовини. Тиск її пари дорівнює тиску над відкритою поверхнею води. Волога намокання легко може бути видалена з напівфабрикату простим віджиманням.

Капілярна волога розміщена в мікрокапілярах напівфабрикату – внутрішньоструктурних проміжках з радіусом менше 0,1 мкм, за винятком гідратованої частини, що є зв'язаною з напівфабрикатом. Капілярна волога може бути увібрана напівфабрикатом як при безпосередньому контакті з водою, так і шляхом сорбції парів вологи з повітря. За властивостями капілярна волога не відрізняється від звичайної. Проте, тиск пари в капілярах менший тиску над відкритою поверхнею. Капілярна волога втримується в структурі напівфабрикату силами поверхневого натягу. Причому зі зменшенням діаметра капілярів її зв'язок з напівфабрикатом збільшується, але залишається значно слабкішим, ніж вологи гідратації.

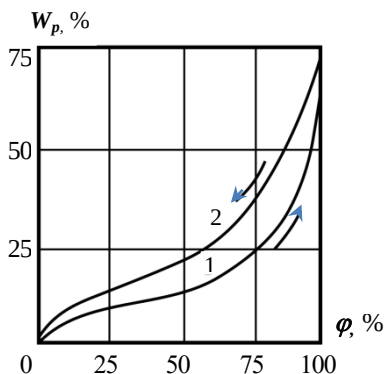
Волога гідратації найміцніше зв'язана з полярними функціональними групами як самого колагену, так і введених у напівфабрикат речовин – дубителів, наповнювачів тощо. У процесі взаємодії вологи з активними центрами напівфабрикату утворюються водневі зв'язки електростатичної природи. Деякі активні центри можуть взаємодіяти з кількома молекулами води, кожна з яких, у свою чергу, здатна притягувати ще кілька молекул води, тобто існує багаточарова полімолекулярна адсорбція. При цьому полярними групами структури напівфабрикату найміцніше зв'язані молекули води безпосереднього контакту. При віддаленні їх від активних центрів інтенсивність взаємодії зменшується. Частина молекул води в структурі напівфабрикату взаємодіє з двома активними центрами, зокрема, як показано на схемі, з пептидними групами:



Молекули води, що утворюють такі місточки між мікро-фібрилярними структурними елементами колагену напівфабрикату, фіксовані двома водневими зв'язками. Водневі місточки особливо міцно утримуються напівфабрикатом, причому їх міцність підвищується зі зменшенням відстані між функціональними групами. Характерними ознаками вологи гідратації є те, що вона не розчиняє хімічних речовин, приєднується до напівфабрикату з виділенням теплової енергії й не видаляється з структури напівфабрикату навіть при дуже високому механічному тиску.

В атмосфері вологого повітря вміст вологи в напівфабрикаті залежить від температури і відносної вологості повітря. Вологість напівфабрикату за однакових температури і тиску водних парів у повітрі й напівфабрикаті, тобто в стані гігроскопічної рівноваги, відповідає рівноважній вологості. Якщо вологість напівфабрикату більша або менша від рівноважної, то він буде відповідно віддавати або поглинати вологу з оточуючого повітря. В першому випадку рівноважна вологість досягається внаслідок десорбції вологи, або сушіння, в другому – внаслідок сорбції, або зволоження. Процес сорбції-десорбції вологи в напівфабрикаті характеризується гістерезисом (рисунк 1.1) [24]. Про це свідчить залежність рівноважного вологовмісту шкіри хромового дублення від відносної вологості оточуючого повітря ϕ за сталої температури середовища. Як видно з рисунка, ізотерми сорбції та десорбції шкіряного напівфабрикату мають вигляд кривих S-подібної форми, що вказує на його належність до колоїдних капілярно-пористих тіл. Рівноважна вологість шкіри за ізотермою сорбції завжди дещо менша, ніж за ізотермою первинної десорбції, тобто існує

явище сорбційного гістерезису. Для напівфабрикату хромового дублення сорбційний гістерезис виражений сильніше, ніж для напівфабрикату танінного дублення.



Примітка. Криві 1, 2 відповідають сорбції та десорбції води хромовою шкірою за сталої температури середовища.

Рисунок 1.1 – Залежність абсолютної рівноважної вологості хромової шкіри від вологості середовища

Поява гістерезису зумовлена неповною зворотністю дегідратації структурних елементів напівфабрикату при його висушуванні. В процесі десорбції звільнені від молекул води полярні групи колагену напівфабрикату взаємодіють між собою, а також з присутніми в ньому речовинами – дубителями, наповнювачами та ін. В результаті такої взаємодії утворюються зв'язки різної природи й відповідно різної міцності. При наступній сорбції під час зволоження тільки частина зв'язків руйнується, і звільнені полярні групи знову зв'язують молекули води. Отже, загальна кількість активних центрів, здатних взаємодіяти з водою, зменшується, і, як результат такої взаємодії, зменшується кількість гідратаційної води в дермі.

Одночасно може зменшитись і вміст у напівфабрикаті капілярної вологи, тому що необхідною умовою капілярної конденсації води є присутність в стінках капілярів полімолекулярного шару вологи гідратації. Але, якщо внаслідок сушіння напівфабрикату частина поверхні стінок стає необоротно дегідратованою, то такий шар при зволоженні не утворюється.

В процесах постадійного оброблення шкіряного і хутрового напівфабрикату відбуваються глибокі зміни капілярно-пористої структури з відповідними змінами стану вологи в їх структурі. Сорбцію водяної пари зразками шкіряного напівфабрикату проведено з використанням термогравіметричної установки [26]. Термостатна вакуумна сорбційна установка включала пружинні кварцові терези Мак-Бена-Бакра. Сорбцію водяної пари зразком напівфабрикату встановлювали за температури $20 \pm 0,5$ °C не менше через 24 год. Десорбцію визначали шляхом поступового зниження тиску водяної пари і досягнення рівноважної величини за масою зразка.

Для визначення питомої поверхні шкіряного напівфабрикату використано рівняння полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера [35] у лінійній формі:

$$\frac{P}{V(P_S - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_S},$$

де P і P_S – відповідно тиск при якому відбувається сорбція і тиск насиченого водяної пари;

V і V_m – відповідно об'єм водяної пари, сорбованої при тиску P і мономолекулярного шару, моль/г;

C – енергетична константа, що включає теплоту сорбції в мономолекулярному шарі й теплоту конденсації.

Величина V_m визначається шляхом розв'язання двох рівнянь:

$$\frac{1}{V_m \cdot C} = a \quad \text{і} \quad \frac{C-1}{V_m \cdot C} = b,$$

де a і b – відповідно відрізок на вісі ординат і тангенс кута нахилу прямої.

Питома ефективна поверхня напівфабрикату визначається за співвідношенням:

$$S_{ef} = V_m \cdot N_A \cdot S_{H_2O},$$

де N_A – число Авогадро ($6,03 \cdot 10^{23}$); S_{H_2O} – площа, яку займає молекула води ($10,5 \cdot 10^{-20}$ м²).

Інтегральні та диференціальні криві заповнення пор водою залежно від їх радіуса розраховані за рівнянням Томсона-Кельвіна [25]:

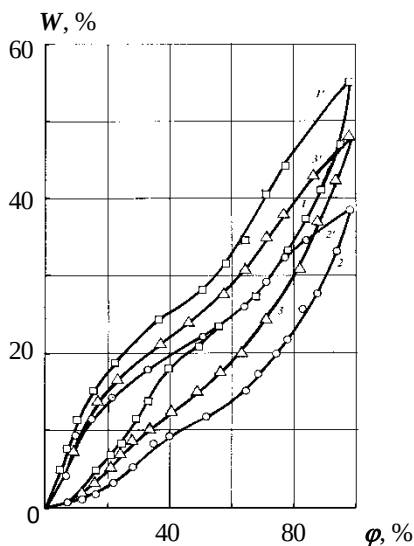
$$r_{ef} = \frac{2V\sigma}{RT \ln \frac{P_s}{P}} = \frac{A}{\ln \frac{P_s}{P}},$$

де r_{ef} – радіус пор ефективний циліндричної форми, м; $A = \frac{2V\sigma}{RT}$; V – молярний об'єм води, $18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; σ – коефіцієнт поверхневого натягу, $81,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; R – газова постійна, $8,31$ Дж/(моль·К); T – температура Кельвіна, К.

Оскільки r_{ef} менше радіуса пори r на товщину адсорбційного шару h в порах, то $r = r_{ef} + h$, де h визначали за спеціальною методикою [26]. Для води можна прийняти з достатньою точністю $h_{H_2O} \approx 1$ нм і $r = (r_{ef} + 1)$ нм.

Залежно від попереднього оброблення напівфабрикату [25, 40] ізотерми сорбції-десорбції водяної пари суттєво відрізняються (рисунок 1.2). З рисунка видно, що характер зміни форми кривих сорбції свідчить про широкий розподіл розмірів пор і,

відносно, крупнопористу структуру зразків, тому що більша частина сорбованої води відповідає ділянці великих значень відносного тиску водяної пари, а саме капілярній конденсації.



Примітка. Позначення кривих 1–3 і 1'–3' стосуються відповідно ізоterm сорбції та десорбції водяної пари в процесах знезолювання-м'якшення, дублення-віджимання та зоління-міздріння.

Рисунок 1.2 – Ізотерми сорбції та десорбції водяної пари шкіряним напівфабрикатом на різних стадіях його оброблення

На початку сорбції криві ізоterm мають лінійну залежність $W = f(\phi)$ до $P/P_s = 0,1-0,2$. На кривих сорбції-десорбції виділяється три основних ділянки без різких переходів, причому перша ділянка відповідає невеликій сорбції води (2,0–3,0 %), але при десорбції їй відповідають суттєво більші значення залишкової води (10,0–12,0 %), що може свідчити про значну гідрофільність

внутрішньої структури колагену дерми на різних стадіях оброблення напівфабрикату, 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, вологовміст якої складає 55,0 %. Це може бути зумовлено зменшенням концентрації гідрофільних груп внаслідок утворення сполук з участю діадерних гідроксосульфатохромових комплексів та йонізованих карбоксильних груп колагену дерми при дубленні напівфабрикату. Разом з тим отримані дані вологовмісту структурованого напівфабрикату свідчать про досить високий ступінь гідрофільності досліджуваних зразків. При наповнюванні-жируванні напівфабрикату його вологовміст зменшується.

Дещо подібний ефект спостерігається в золеному напівфабрикаті, що проявляється в зменшенні сорбції води на 7 % порівняно зі знезоленим і м'якшеним варіантом його оброблення. 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 сприяти зменшенню 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 зоління шкіряного напівфабрикату.

Деяко неочікуваний ефект спостерігається при сорбції водяної пари зразком, одержаним після відмочування шкіряної сировини, що проявився у поглинанні води близькому (45,0 %) до зеленого зразка. Це зумовлено можливим підвищенням вологовмісту внаслідок часткового видалення глікозаміноглікановних комплексів при відмочуванні.

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

Визначені з ізотерм сорбції об'єми мономолекулярного шару і питомої поверхні зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу в інтервалі відносної вологості 0,05–0,25 % водяної пари наведені в таблиці 1.1. Як видно об'єм мономолекулярного шару і поверхня зразків напівфабрикату при послідовному технологічному обробленні змінюються екстремально в інтервалах відповідно 2,12–1,39 моль/г та 47,0–134 м²/г. Причому ці показники набувають максимальних значень у випадку знезеленого і м'якшеного напівфабрикату, мономолекулярний шар є мінімальним після дублення, а питома поверхня – після відмочування напівфабрикату. Слід відзначити, що при підвищенні гідрофільності сировини проявляється при високих тисках водної пари. Причиною цього

ефекту можуть бути розклинювальні напруження в порах дерми напівфабрикату, що зростають зі збільшенням сорбції водяної пари.

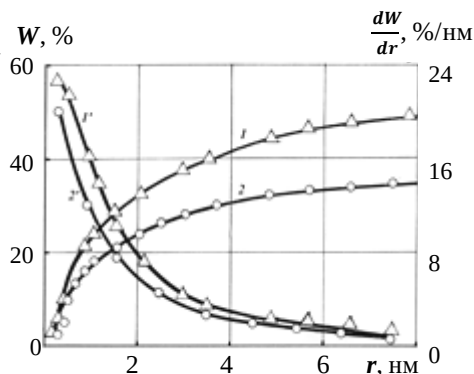
Таблиця 1.1 – Об'єм мономолекулярного шару і питома поверхня напівфабрикату

Напівфабрикат	$V_m \cdot 10^{-3}$, моль/г	C	S, м ² /г
відмочений	1,63	31,3	47,0
золений-міздрений	1,88	17,8	119,0
знезолений-м'якшений	2,12	14,7	134,0
дублений-віджатиий	1,39	26,0	88,0

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 (рисунок 1.3) [4]. Для всіх зразків напівфабрикату характерна наявність мікро-, супермікро- і мезопор з радіусами у інтервалі 0,25–8,0 нм, що відповідає класифікації прийнятій IUPAC [25], причому мікропори відповідають розмірам меншим ніж 0,6–0,7 нм, супермікропори $0,7 < r < 1,5$ –1,6 нм та мезопори $r > 1,6$ нм.

Співвідношення об'єму мезопор і мікропор разом з супермікропорами після дублення порівняно зі зразками, отриманими після відмочування та знезолювання-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 напівфабрикату після хромового дублення.



Примітка. Позначення 1, 2 і 1', 2' стосуються відповідно інтегральними та диференціальними кривих в процесах незолювання-м'якшення та дублення-віджимання.

Рисунок 1.3 – Інтегральні та диференціальні залежності десорбції водяної пари від радіуса капіляра шкіряного напівфабрикату

Отже, проведення ряду технологічних обробок шкіряного напівфабрикату, направлених на розпушення фібрилярної структури дерми при золінні й звільнення її від неколагенових утворень, сприяє формуванню напівфабрикату і шкіри. При цьому об'єм мезопор колагену дерми зростає при золінні й подальшому його структуруванні, відповідно, підвищується об'єм макропор, що вимагає додаткового комплексного наповнювання дубленого напівфабрикату з використанням дисперсій полімерів, рослинних і синтетичних дубителів та жирувальних матеріалів.

Аналізом термогравіметричних показників шкіряного напівфабрикату різних технологічних стадій його оброблення при послідовному зневоднюванні встановлено наявність ділянок, які можуть відповідати різному стану води (таблиця 1.2). Водночас, як видно з відповідних кінетичних кривих, зв'язки води з колагеном в цих ділянках напівфабрикаті суттєво відрізняються.

Таблиця 1.2 – Стан води в пористій структурі напівфабрикату на різних технологічних стадіях його оброблення

Напівфабрикат	Максимальне обводнення, %	Диференціальний вологовміст, %			
		капілярів		адсорбційного шару	
		макропор	мезо-, мікропор	полімолекулярного	мономолекулярного
золений-міздрений	112,0	46,0	47,0	19,0	8,0
знезолений-м'якшений	131,0	52,0	57,0	22,0	12,0
дублений-віджатиий	124,0	56,0	55,0	13,0	4,0
наповнений	91,0	41,0	38,0	12,0	4,0

Обводнені зразки шкіряного напівфабрикату характеризуються значним об'ємом поглинання води його структурою. Внаслідок обводнення зростають відстані між макромолекулами, мікрофібрилами та іншими елементами волокнистої структури колагену внаслідок руйнування водневих та частини йонних зв'язків. Цьому процесу повинно протидіяти структурування дерми як тимчасове при її золінні, так і постійне при дубленні.

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

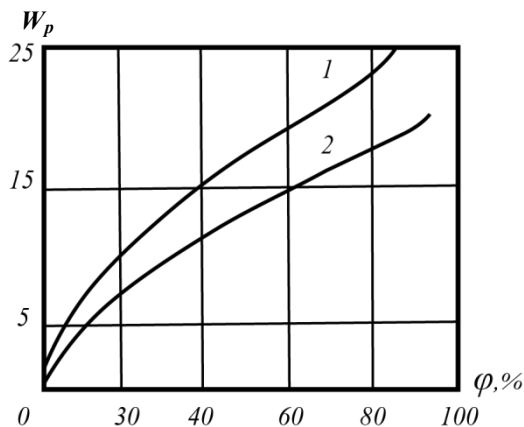
зразків наповнених, особливо для контрольного варіанту обробки, зумовлене не тільки глибшим розпушенням фібрилярної структури колагену, але й можливим утворенням щільнішого зовнішнього шару структури, через який видаляється вода. У цьому випадку і співвідношення капілярної води у макро- і мезо-, мікропорах є мінімальним в 1,4 рази. Це свідчить про надмірне обводнення голини при золінні, що супроводжується значним розпушуванням і, відповідно, потребує значної кількості наповнювальних матеріалів для попередження пухлинуватості й пухкості готової шкіри.

Адсорбційна вода, що залишилась в структурі напівфабрикату після видалення капілярної, має тенденцію до зниження її вмісту в його структурі по мірі наближення переробки до готової шкіри. Отже, величини водопоглинання і сорбції водяної пари шкіряним напівфабрикатом знаходяться в кореляційній залежності для зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу.

Таким чином, питома поверхня зразків напівфабрикату на різних стадіях його оброблення змінюється з 88,0 до 134,0 м²/г. По мірі формування структури шкіри при проведенні технологічних процесів спостерігається спочатку зростання питомої поверхні й максимальна адсорбція водяної пари до структурування дерми гідроксосульфатохромовими комплексами, а після дублення ці показники знижуються, відповідно на 34,0 та 31,0 %. Ефект, що спостерігається, зумовлений проходженням двох процесів – розпушування структури колагену дерми та його структурування під час дублення при домінуючій ролі першого процесу до дублення. При цьому

пориста структура напівфабрикату характеризується наявністю мікро-, супермікро- і мезопор. В інтервалі значень радіусів пор 1,5–1,6 нм, залежно від стадії обробки, відбувається перехід від мезопор до мікроструктури напівфабрикату. Водночас співвідношення мезо- і мікропор структури збільшується від 4,0:1,0 після відмочування шкіур до 6,6:1,0 після дублених напівфабрикату при загальному зменшенні мезопор на 26,0 %. При формуванні шкіряного напівфабрикату 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 на 34,0 %, що відповідає адсорбційній воді. Абсолютні досить високі значення вологовмісту напівфабрикату вказують про заміщення частини води макро- і мезопор хімічними матеріалами, переважно гідрофобної природи, для одержання водостійкої структури шкіри.

Оскільки різниця в рівноважній вологості за ізотермами сорбції й десорбції незначна, то використано залежність відносної вологості від стану оточуючого повітря, що виражається кривою рівноважної вологості [24]. Ця інформація має важливе значення для проведення процесів сушіння й зволоження шкіряного та хутрового напівфабрикатів. З рисунка 1.4 видно, що за сталої відносної вологості повітря φ й вищої температури рівноважна вологість шкіри W_p знижується, тому що з підвищенням температури зовнішнього середовища ступінь гідратації та інтенсивність капілярної конденсації вологи в напівфабрикаті зменшуються.



Примітка. Криві 1, 2 відповідають температурі середовища, °С: 20 і 60.

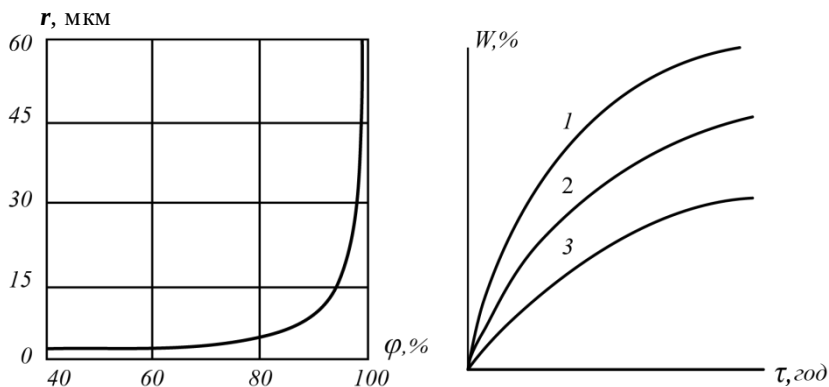
Рисунок 1.4 – Залежність рівноважної вологості хромової шкіри при сталій вологості середовища від його температури

За температури оточуючого повітря 18–20 °С і його відносної вологості до 40 % шкіряний напівфабрикат містить тільки вологу гідратації. Процес капілярної конденсації проходить лише за більш високої відносної вологості повітря. При цьому зі збільшенням відносної вологості повітря вологою заповнюються великі капіляри (рисунок 1.5). Особливо інтенсивно проходить капілярна конденсація вологи, починаючи з відносної вологості повітря 90 % (рисунок 1.1).

Вологість напівфабрикату набуває деякої максимальної величини (максимальна гігроскопічна вологість) при рівноважному стані в середовищі, практично повністю насиченому водяною парою. Проте, і за цих умов волога заповнює лише капіляри з радіусом до 0,1 мкм. Мікрокапіляри, радіус яких більше за вказане значення, заповнюються вологою тільки при безпосередньому контакті з водою. Отже максимальний вміст

гігроскопічної вологи в напівфабрикаті значно менший за його повне намокання.

Абсолютна рівноважна вологість напівфабрикату, який знаходиться в атмосфері вологого повітря або в контакті з водою, залежить від особливостей її пористої структури і здатності полярних груп до взаємодії з водою. Відмінності пористої структури напівфабрикату виявляються, в основному, у вмісті води намокання і капілярної вологи. Вирішальне значення при цьому має об'єм пор та їх розподіл за радіусами. Поглинання води напівфабрикатом визначається, в основному, об'ємом пор. Тому всяке ущільнення й розпушування волокнистої структури напівфабрикату відповідно зменшує або збільшує його намокання.



Примітка. Топографічні ділянки: 1 – поли; 2 – вороток; 3 – огузок.

Рисунок 1.5 – Залежність радіуса капіляра, в якому конденсується волога, від вологості повітря

Рисунок 1.6 – Кінетика намокання хромового напівфабрикату залежно від топографічної ділянки

Значні відмінності намокання спостерігаються за топографічними ділянками напівфабрикату (рисунок 1.6) [24]: пухкіші поли й воротки поглинають більше води намокання порівняно з чепрачною ділянкою напівфабрикату. На сорбцію води з повітря топографічні відмінності дерми суттєво не впливають. Рівноважна вологість напівфабрикату, в тому числі й максимальна гігроскопічна, практично однакова на всіх ділянках. Це пояснить тим, що надмолекулярна структура колагену на рівні протофібрил і фібрил, а відповідно й структура мікропор суттєво не змінюються. Не змінюється структура колагену на цьому рівні й під час виконання механічних операцій, тому гігроскопічні властивості напівфабрикату до і після оздоблювання залишаються також однаковими.

Величина рівноважної вологості напівфабрикату в процесах сушіння та зволоження значно залежить від виду дублення, інтенсивності жирування, природи наповнювальних речовин. Дубильні речовини взаємодіють з тими самими полярними групами колагену, які є активними центрами зв'язування води гідратації. Проте, здатність напівфабрикату сорбувати воду з повітря внаслідок дублення зменшується незначно. Це пояснюється тим, що фіксовані білком дубильні речовини самі по собі теж гідратовані.

Отже, ступінь гідратації дубленого напівфабрикату залежить від кількості полярних груп колагену й дубителя, що здатні приєднувати молекули води. Відомо, що хромовий напівфабрикат за інших рівних умов сорбує з повітря більше води, ніж напівфабрикат танінного дублення. Гідрофільний напівфабрикат після дублення під впливом наступних технологічних процесів змінює відношення до води. При цьому різко

знижується вологовміст напівфабрикату і його здатність сорбувати пари води після гідрофобізації та інтенсивного жирування.

1.2 Структурні зміни в напівфабрикаті при сушінні

Сушіння шкіряного і хутрового напівфабрикату є сукупністю складних фізико-хімічних процесів, під впливом яких завершується почате при дубленні формування шкіри та шкірної тканини хутра. До основних змін, що відбуваються в напівфабрикаті при сушінні, належать:

- повне розшарування жирової емульсії в об'ємі напівфабрикату;
- додаткове зв'язування дубильних речовин з волокнами дерми;
- переміщення незв'язних дубителів та інших розчинних речовин до зовнішніх шарів напівфабрикату;
- зсідання напівфабрикату і зв'язане з ним ущільнення дерми та її структурних елементів.

Хімічні, фізико-хімічні й структурні зміни, що відбуваються в напівфабрикаті при сушінні, значною мірою зумовлюють якість шкіри і хутра, вихід їх площі, й позначаються на техніко-економічних показниках виробництва в цілому. Дуже важливо, що при сушінні завершується скріплення структурних елементів дерми, що розпочалося в процесі дублення.

Безпосередньо після хромового дублення та висушування, внаслідок видалення вологи з напівфабрикату і збільшення структурних елементів, зміцнюються зв'язки дубильних частинок з білком, відбувається додаткове їх зв'язування. Це пояснюється появою у внутрішній сфері хромових комплексів функ-

ціональних груп колагену, при цьому важливого значення набувають оксигрупи і групи лужної природи. Внаслідок цього рН, що відповідає ізоелектричній точці білка, знижується від 7,0 до 4,5. В процесі сушіння кислота, зв'язана з білком, теж входить у катіонні хромові комплекси, які зменшують свій заряд. Відповідно знижується заряд структурних елементів, внаслідок чого погіршується зв'язування напівфабрикатом аніонних барвників і, навпаки, підвищується зв'язування катіонних.

Додаткове утворення поперечних зв'язків внаслідок зближення структурних елементів при сушінні напівфабрикату будь-якого дублення часто призводить до того, що розміри напівфабрикату незворотно зменшуються, він стає дуже жорстким і не піддається розмочуванню. При цьому між дубильними частинками, фіксованими суміжними молекулярними ланцюгами колагену, встановлюється контакт і вони вступають у взаємодію. Так, при хромовому дубленні комплекси утворюють ол- і оксозв'язки. В результаті сушіння напівфабрикату танідного дублення збільшується кількість ковалентних зв'язків, що утворюються внаслідок реакції конденсації, викликані відщепленням молекул води від йонних зв'язків. При цьому число продублювання після сушіння напівфабрикату підвищується на 10–20 %, а інколи навіть на 50 % залежно від режиму дублення.

Сушіння напівфабрикату у вільному стані завжди супроводжується зменшенням його розмірів – зсіданням. Досвід показує, що цей ефект за товщиною значно перебільшує його в поздовжньому чи у поперечному напрямках. При цьому лінійні розміри напівфабрикату в поперечному напрямку зменшуються у більшій мірі порівняно з поздовжніми розмірами. Різниця в

28

зсіданні напівфабрикату залежить від ступеня орієнтації волокон структури, розміщення їх щодо лінії хребта і нерівномірного зменшення довжини та товщини волокон. Так, колагенові волокна хромового дублення при висушуванні скорочуються приблизно на 1 % при зменшенні діаметра на 50 %.

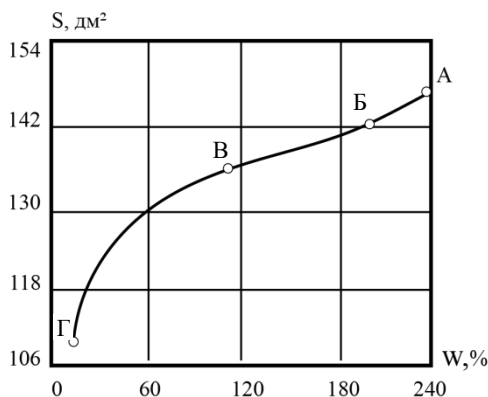
Особливого значення набуває при сушінні зменшення площі напівфабрикату, що зумовлює вихід шкіри та хутра, а отже, й ефективність технологічного процесу. Зсідання площі напівфабрикату хромового дублення після сушіння у вільному стані досягає 30 %, а після зволоження площа збільшується тільки на 16–18 %, що призводить до втрати 12–14 % площі матеріалу.

Експериментально встановлено, що видалення з напівфабрикату вологи намокання не впливає на його розміри. Якщо залежність зміни площі хромового опойка від вмісту вологи зобразити графічно (рисунок 1.7) [24], то зменшення його площі на відрізку кривої АБ є наслідком пружної післядії операції розведення напівфабрикату перед сушінням. Цей відрізок відсутній на кривій зсідання шкір для низу взуття і хромових шкір, що не зазнавали розведення.

Відрізок кривої БВ практично відповідає лінійній залежності між кількістю вологи, що видаляється з напівфабрикату, і його зсіданням. Це пов'язано з видаленням вологи намокання і капілярної вологи. Зсідання площі в цей період сушіння зумовлено видаленням капілярної вологи з структури напівфабрикату.

Параболічний відрізок кривої ВГ свідчить про різке зменшення площі напівфабрикату при видаленні міцно

зв'язаної з ним води гідратації. У міру видалення цієї води зсідання напівфабрикату значно збільшується. Особливо зменшуються розміри напівфабрикату при видаленні залишкової води. На ступінь зсідання напівфабрикату в заключний період сушіння дуже впливають вид дублення,



інтенсивність жирування, а також режим сушіння.

Рисунок 1.7 – Залежність площі напівфабрикату хромого дублення від вмісту води

Зсідання напівфабрикату зв'язано з великими напруженнями, які виникають у ньому при сушінні та зумовлені дією капілярного тиску і міжмолекулярних сил. Механізм цього явища полягає в наступному. В процесі сушіння зона випаровування води переміщується з поверхні напівфабрикату в його об'єм, з великих пор у капіляри. При цьому вода випаровується з поверхні вгнутих менісків (рисунок 1.8). Внаслідок такого випаровування поверхня води в капілярах знаходиться під тиском P [24], меншим за атмосферний P_a , тому їх стінки зазнають відповідного зовнішнього тиску.

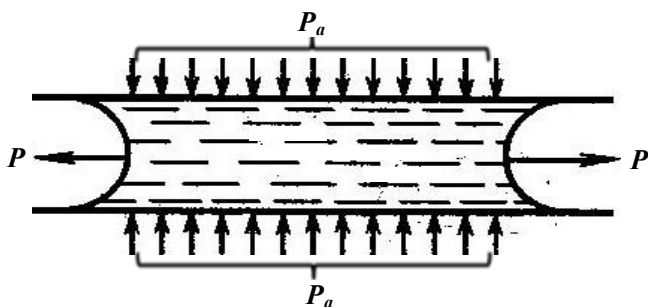


Рисунок 1.8 – Схема стискування капілярів при сушінні напівфабрикату

За законом Лапласа капілярний тиск P знаходиться в прямій залежності від поверхневого натягу σ рідини і в оберненій від радіуса r капілярів ($P = 2\sigma / r$). З підвищенням поверхневого натягу і зменшенням радіуса капілярів тиск в них збільшується, тобто збільшується й сила, що стягує їх стінки. Дуже сильно стискуються найбільш вузькі капіляри, тиск на стінки яких може досягати 30 МПа.

Капілярний тиск, що виникає при сушінні напівфабрикату, зумовлює явище капілярної контракції й призводить до його зсідання. Зсідання триває доти, доки стінки капілярів не набудуть достатньої жорсткості, щоб протидіяти дії капілярного тиску. Значно зменшуються розміри напівфабрикату під дією капілярного тиску при зближенні структурних елементів до встановлення контакту між ними. При цьому активні ділянки внутрішньої структури напівфабрикату, що були раніше зв'язані з молекулами води, вступають у взаємодію між собою і структура склеюється.

Величина зсідання залежить від структурних особливостей напівфабрикату, від якості проведення попередніх процесів, особливо формування структури при дубленні та безпосередньо самого сушіння. За інших рівних умов менше зсідання має напівфабрикат, структура якого є більш сформованою в процесі дублення. Введення жирувальних, додублювальних та наповнювальних речовин у напівфабрикат перешкоджає склеюванню його структурних елементів, що приводить до зменшення зсідання. За інших рівних умов менше зсідання виявляє той напівфабрикат, структура якого відрізняється більшою жорсткістю і меншим склеюванням. Обводнена нейтральна голина не має достатньої стійкості до дії сил капілярної контракції, а при висушуванні в ній розвиваються дуже великі напруження зсідання, що досягають 36 МПа. Під дією цих напружень відбувається більше, ніж трикратне зменшення об'єму, а голина перетворюється при цьому в рогоподібний матеріал, в якому структурні елементи склеєні між собою.

У процесі дублення структурі напівфабрикату надається підвищена жорсткість, зумовлена, в основному, утворенням нових, міцних зв'язків між молекулярними ланцюжками колагену. Крім того, структурні елементи дубленого напівфабрикату втрачають здатність до склеювання і відповідно значно знижуються в ньому напруження зсідання при сушінні. Так, вони знижуються до 9,8–12,7 МПа після хромового дублення та до 3,9 МПа після дублення танідами. Це вказує на те, що різні за природою дубильні речовини різною мірою підвищують жорсткість структури напівфабрикату, а тому при сушінні він проявляє неоднакову ступінь зсідання. Зокрема, напівфабрикат

танідного дублення має зсідання 5–6 %, що у п'ять разів є менше порівняно з хромовим. Це вказує на те, що структура напівфабрикату, дубленого танідами, в основному сформована в процесі дублення, а структура хромового напівфабрикату продовжує формуватися і при сушіння.

Для запобігання надмірного зсідання, у тому числі й незворотного, напівфабрикат обробляють жирувальними та наповнювальними реагентами. Введені в напівфабрикат жирувальні й наповнювальні реагенти, екрануючи його структурні елементи, перешкоджають утворенню міцних міжмакромолекулярних зв'язків з участю сполук хрому й склеюванню структури при сушіння напівфабрикату, внаслідок чого зменшуються напруження зсідання.

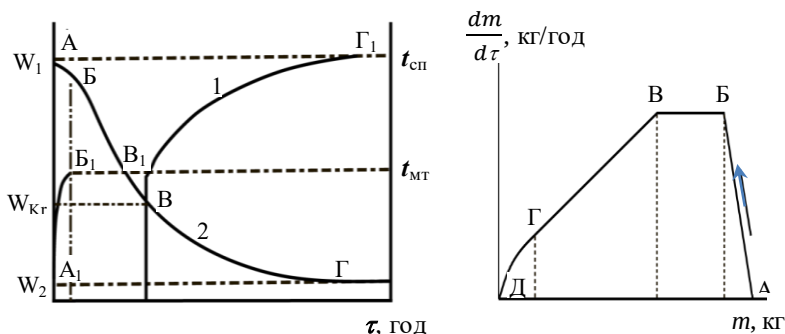
Отже, при сушінні напівфабрикату завершується його структурування, в якому групи основного характеру колагену дерми зв'язуються дубильними частинками, а кислота зв'язана з колагеном входить у катіонні хромові комплекси. Водночас зниженням рН ізоелектричної точки колагену напівфабрикату від нейтрального до 4,5. У напівфабрикаті танідного дублення збільшується кількість ковалентних зв'язків внаслідок відщеплення молекул води від йонних зв'язків, що підвищує продублювання напівфабрикату на 10–50 %. При цьому завдяки випаровування води з напівфабрикату, стінки його капілярів склеюються під дією вищого зовнішнього тиску за капілярний. Це призводить до зсідання напівфабрикату і незворотної втрати 10–14 % його площі за суттєво вищого зсідання товщини.

1.3 Фізико-хімічні особливості процесів сушіння напівфабрикату

Найпоширенішими методами сушіння шкіряного і хутрового напівфабрикату є конвективний та контактний чи кондуктивний. Рідко застосовуються інші методи сушіння – радіаційний чи інфрачервоним промінням та струмами високої частоти. Поки не знайшов практичного використання сублімаційний метод сушіння напівфабрикату. Слід відзначити, що будь-який метод сушіння має проводитись так, щоб забезпечити високу якість напівфабрикату в найкоротші строки при мінімальній втраті площі матеріалу та найменших затратах трудових, теплових і енергетичних ресурсів.

При конвективному сушінні тепло для випаровування вологи отримують від підігрітого теплоносія – повітря, яке циркулює над напівфабрикатом, що висушується. При цьому тепло поглинається поверхнею напівфабрикату, передається внутрішнім шарам, температура яких нижча від поверхневих, а волога переміщується у зворотному напрямі – з об'єму дерми до зовнішніх шарів, де випаровується і видаляється в атмосферу. Раніше таке сушіння напівфабрикату проводили на відкритому повітрі в спеціальних приміщеннях або під накриттям. Воно було дуже тривалим і повністю залежало від погодних умов. Потім напівфабрикат почали сушити в приміщеннях, які обдуваються та обігріваються повітрям, і значно пізніше – в спеціальних сушильних камерах. Сучасні підприємства мають конвективні сушарки, які дозволяють сушити напівфабрикат різного призначення і в заданому режимі.

За тепловологообміном весь період конвективного сушіння напівфабрикату можна поділити на три стадії (рисунки 1.9, 1.10) [24], які відбуваються за сталої температури й відносної вологості повітря: прогрівання, сталої та знижуючої швидкості сушіння. На стадії прогрівання напівфабрикату швидко підвищуються його температура та інтенсивність випаровування води (відповідно ділянки A_1B_1 і AB). При цьому температура напівфабрикату відповідає температурі мокрого термометра t_{MT} , а швидкість сушіння $dm/d\tau$ досягає деякого максимального значення – сталої швидкості сушіння. Стадія прогрівання напівфабрикату, порівняно із загальною тривалістю сушіння, є короткою, тому цю стадію називають першою, а стадію знижуючої швидкості – другою.



Примітка. Криві 1, 2 відповідають зміні температури і вологості напівфабрикату.

↑ Рисунок 1.9 – Кінетика конвективного сушіння напівфабрикату
 Рисунок 1.10 – Залежність швидкості конвективного сушіння напівфабрикату від вмісту в ньому води

Стадія сталої швидкості сушіння – ділянки B_1V_1 і BV відповідає стабільній температурі напівфабрикату. При цьому вміст води в напівфабрикаті знижується за лінійною залеж-

ністю. Сушіння на цій стадії аналогічне випаровуванню з поверхні води. Оскільки напівфабрикат досить вологий, дифузія вологи з його середніх шарів до поверхні відбувається настільки швидко, що не затримує процес її випаровування. Тривалість стадії зумовлюється різницею температур сушильного повітря $t_{\text{сп}}$ і поверхні напівфабрикату, швидкістю руху повітря та його вологістю. При цьому протягом всієї стадії напівфабрикат залишається вологим, тому його температура є відповідно невисокою. Слід зауважити, що значне підвищення швидкості сушіння на початку процесу може призвести до пересушування поверхневого шару напівфабрикату й стиснення його лицьового шару, що перешкоджає дифузії вологи до поверхні напівфабрикату. Водночас умови стадії сталого сушіння порушуються.

Стадія знижуючої швидкості сушіння – ділянки В₁Г₁ і ВГ, починається в момент відставання дифузії вологи з середніх шарів напівфабрикату до його поверхні від швидкості її випаровування. Середню вологість напівфабрикату в цей момент називають критичною. Її величина зумовлена видом напівфабрикату й режимом сушіння. Так, залежно від параметрів сушіння напівфабрикату критична вологість у виробництві знаходиться в межах, %: 65–70 для шкір низу взуття; 120–150 для еластичних шкір, зокрема, хромового дублення.

Після досягнення критичної вологості з напівфабрикату видаляється, в основному, капілярна волога і частково навіть волога гідратації, хоча в його об'ємі міститься ще деяка кількість вологи намокання. На стадії знижуючої швидкості зона випаровування вологи поступово переміщується з поверхні до середнього шару напівфабрикату, а його температура набли-

жається до температури повітря в сушильному просторі. Ця стадія сушіння зумовлена, в основному, внутрішньою дифузією вологи, коли структура напівфабрикату і його товщина мають вирішальне значення. Найважливішим фактором, що визначає швидкість дифузії вологи в напівфабрикаті, є міцність її зв'язків з напівфабрикатом. Причому, з підвищенням міцності зв'язків вологи з напівфабрикатом швидкість випаровування вологи зменшується. Графічно це відображається на кривій швидкості сушіння (рисунк 1.10) збільшенням кута нахилу ділянки кривої ГД.

При сушінні напівфабрикату видаляється волога з його найдрібніших капілярів, а також значна кількість вологи гідратації. Видалення вологи гідратації в заключній стадії сушіння графічно відображається ділянкою ГД нерівномірного зменшення швидкості сушіння. Мінімальна кількість вологи, що відповідає появі цієї ділянки, практично не залежить від умов сушіння напівфабрикату, а зумовлена його видом. Так, нерівномірне зниження швидкості сушіння для напівфабрикату хромового дублення починається при його абсолютній вологості 30 %, а для напівфабрикату танідного дублення – близько 20 % і відносній вологості повітря відповідно 23 і 17 %. Це означає, що в період нерівномірно знижуючої швидкості сушіння з напівфабрикату видаляється незначна кількість вологи, яка найбільш міцно зв'язана з колагеном, а її видалення в найбільшій мірі позначається на властивостях матеріалу та виході його площі. Щоб не допустити надмірного зсідання напівфабрикату, в заключний період сушіння підвищують відносну вологість оточуючого повітря й дещо знижують температуру.

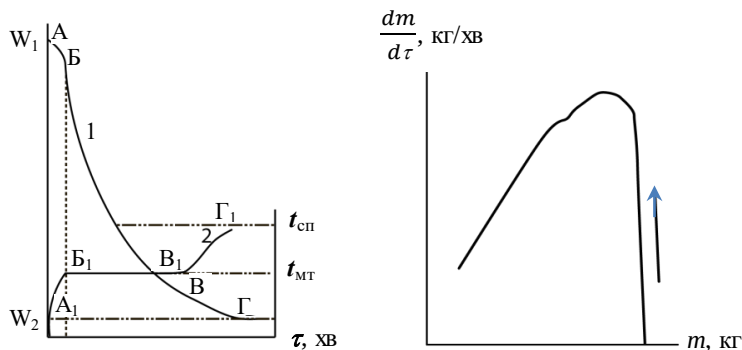
При контактному сушінні напівфабрикат, що висушується, торкається нагрітої металевої поверхні й тепло передається безпосередньо вологому напівфабрикату. При нагріванні однієї поверхні за відкритої другої потоки тепла і вологи направлені в один бік. При цьому рух вологи під впливом потоку тепла підсилюється і сушіння прискорюється. Водночас тепловий потік є більш інтенсивним порівняно з конвективним методом сушіння, що також прискорює процес сушіння.

У виробництві хромових шкір широко застосовують контактно-вакуумне сушіння. Маючи всі переваги сушіння напівфабрикату в наклеєному стані, вакуумне сушіння відрізняється високою інтенсивністю, меншою трудомісткістю і не потребує використання клею. Воно проводиться у спеціальних вакуумних сушарках різних конструкцій. Мокрий напівфабрикат кладуть лицьовою поверхнею на плиту, що нагрівається, ретельно розпрямляють циклею – розводять, після чого напівфабрикат подають під кришку чи накривають нею і вмикають вакуум-насос. Кришка сушарки щільно прилягає краями до поверхні плити і утворює з нею вакуум-сушильну камеру. При сушінні напівфабрикат рівномірно притискається до плити пористою пружною пластиною, закріпленою по периметру кришки. Цим попереджається зсідання і деформування – жолоблення напівфабрикату при сушінні. В Україні найбільше застосовуються вакуумні сушарки фірми «Інкома» (Італія).

У каландрових сушарках розведення напівфабрикату перед сушінням здійснюється на полірованій поверхні циліндра, який обертається навколо горизонтальної вісі. Поверхня циліндра

розділена на сушильні секції. Кожна з секцій має власну кришку і незалежну вакуумну систему.

Особливістю тепловологообміну в напівфабрикаті в умовах контактно-вакуумного сушіння є надто інтенсивний його перебіг [24], що коригує цей процесу і відповідно кінетику. На початковій стадії вакуумного сушіння (рисунок 1.11) вологість напівфабрикату помітно зменшується (ділянка АБ), а його вільна поверхня швидко прогрівається (ділянка А₁Б₁) й досягає в кінці стадії прогрівання температури насичених водних парів.



Примітка. Криві 1, 2 відповідають зміні температури і вологості напівфабрикату.

↑ Рисунок 1.11 – Кінетика тепловологообміну
в напівфабрикаті при контактно-вакуумному сушінні
Рисунок 1.12 – Залежність швидкості контактно-вакуумного
сушіння напівфабрикату від вмісту в ньому води ↑

Це відповідає температурі кипіння води за даних умов вакуумного розрідження. Так, при прогріванні напівфабрикату температура його вільної поверхні підвищується до 40 °С при залишковому тиску в вакуум-сушильній камері 6,67 кПа. При цьому швидкість зневоднювання напівфабрикату різко підви-

щується (рисунок 1.12). Тривалість стадії зумовлена, в основному, початковою температурою напівфабрикату й плити, швидкістю встановлення необхідного вакууму в сушильній камері й товщиною напівфабрикату. При сушінні у вакуум-сушарках контактного типу прогрівання напівфабрикату відбувається при його розпрямленні на нагрітій плиті.

Волога, що знаходиться в прогрітому напівфабрикаті, закипає у його об'ємі. Оскільки температура оточуючого середовища значно нижче температури напівфабрикату з боку плити, пари починають інтенсивно переміщуватися в бік вільної поверхні. Напрямок переміщення вологи в напівфабрикаті визначається законом термовологопровідності під впливом температурного градієнта. Переміщення вологи під дією перепаду вологовмісту майже відсутнє, тому що волога переміщується переважно у вигляді парів і, відповідно, на цій стадії сушіння теплообмін із зовнішнім середовищем зумовлений вологообміном. Температура вільної поверхні напівфабрикату відповідає температурі кипіння води в умовах відповідного вакууму, тому конденсація водних парів у поверхні напівфабрикату не відбувається і вони виходять назовні, збільшуючись у об'ємі. Для підтримання високої різниці тисків у поверхні напівфабрикату і оточуючому середовищі, а отже, й інтенсивного проходження сушіння, пари з вакуум-камери безперервно відбираються в конденсатор.

Стадії сталої швидкості сушіння практично може й не бути при швидкому випаровування вологи й зв'язаному з ним охолодженні. При цьому існує певна рівновага теплової енергії, яка підводиться до напівфабрикату й відводиться від нього.

Водночас відбувається інтенсивний тепло- та вологообмін з оточуючим середовищем. Навіть при високій початковій вологості – близько 200 % від сухої маси, як у випадку хромового напівфабрикату, ця стадія нетривала. Чим менша швидкість випаровування і вища товщина напівфабрикату, тим тривалішою є стадія сталої швидкості сушіння. На цій стадії температура вільної поверхні напівфабрикату після закінчення прогрівання залишається сталою (ділянка B_1V_1) й приблизно дорівнює температурі насичених парів води в умовах існуючого вакууму. Сталою залишається також і середня температура у об'ємі напівфабрикату. При цьому напівфабрикат не піддається високому термічному впливу, немає небезпеки його псування, навіть при деякому підвищенні температури гріючої поверхні.

Заключна стадія знижуючої швидкості настає після випаровування основної маси вологи. На цій стадії швидкість випаровування вологи поступово зменшується (ділянка $BГ$) з одночасним підвищенням температури напівфабрикату, що наближається до температури гарячої поверхні плити (ділянка $B_1Г_1$). Відомо, що із зменшенням вмісту вологи термостійкість напівфабрикату підвищується. Отже, в умовах вакууму є можливість інтенсивно проводити процес сушіння напівфабрикату, не піддаючи його надмірній та тривалій дії високих температур.

Отже, для сушіння напівфабрикату широко використовуються конвективний, контактний і контактно-вакуумний методи. Їх ефективне використання залежить від виду напівфабрикату та попередньої технологічної підготовки.

1.4 Технологічні особливості процесів сушіння напівфабрикату

Залежно від виду напівфабрикату, технологічних вимог і конструкції сушарок існують наступні види конвективного сушіння:

- у вільному стані – напівфабрикат розміщують у перегин на жердинах чи «картою» на гачках;

- у фіксованому чи напруженому стані – напівфабрикат розтягують і закріплюють затискачами на перфорованих металевих рамах чи наклеюють на гладкій поверхні;

- у динамічному режимі – напівфабрикат висушують при багаторазовому згинанні та розтягуванні.

Вибір того чи іншого виду конвективного сушіння визначається в основному особливостями структури напівфабрикату. Високий ступінь формування структури шкіри для низу взуття, видубленої танідами, дозволяє проводити сушіння у вільному стані. Водночас у виробництві хромових шкір таке сушіння супроводжується жолобленням і сильним зсіданням напівфабрикату, що ускладнює проведення наступних оздоблювальних процесів та призводить до зменшення виходу площі шкіри і хутра. Крім того, шкіри, висушені у вільному стані, мають надмірну тягучість, внаслідок чого вироби з них у процесі експлуатації швидко втрачають свою форму. Тому у виробництві хромових шкір сушіння напівфабрикату проводять у фіксованому стані.

На підприємствах застосовують двостадійний метод сушіння [16, 17]. При цьому основне сушіння хромового напівфаб-

рикуату проводиться до вологості 22–35 % залежно від призначення шкіри, у вакуумній сушарці або в наклеєному стані з наступним проведенням кінцевого сушіння у вільному стані. Якщо основне сушіння здійснювалось у вільному стані, то кінцеве сушіння проводиться після зволоження і витягування напівфабрикату на металевих перфорованих рамах за допомогою спеціальних затискачів. Для рівномірного розтягування напівфабрикату застосовують секторальні розсувні рами.

Сушіння у вільному стані застосовується у виробництві шкір для низу взуття, при підв'ялюванні юхти та для хутрових шкур. Юхтовий напівфабрикат раціонально сушити в наклеєному стані. У виробництві хромових шкір у вільному стані сушать напівфабрикат з худі сировини, оскільки при іншому методі сушіння з такого напівфабрикату отримується жорстка, плоска шкіра. Цей метод сушіння застосовують інколи у виробництві еластичного матеріалу, хоча з ним пов'язані втрати площі. Для забезпечення необхідної пластичності та м'якості шкірної тканини більшість видів хутрових шкур сушать у вільному стані. У фіксованому стані на рамах сушать лише овчини.

Напівфабрикат для низу взуття двічі підв'ялюють [16]. Перед другим підв'ялюванням і після нього проводять розведення напівфабрикату. При першому його підв'ялюванні вологість знижують з 55 до 40–45 %. Друге підв'ялювання виконують до вмісту води в напівфабрикаті 36–38 %.

Вибираючи параметри підв'ялювання, необхідно зважати на чутливість вологого напівфабрикату до підвищених температур, а також на вміст у ньому значної кількості речовин, що вимиваються водою. На практиці обидва підв'ялювання, звичайно, виконують за температури 30–40 °С, відносній

вологості повітря 40–60 % і середній швидкості його 1,5 м/с. Тривалість кожного підв'ялювання 1,5–3 год.

Зсідання напівфабрикату проявляється тільки в кінці другого підв'ялювання, коли вже майже вся волога випарувалася. Істотним недоліком першого підв'ялювання є стікання рідини в нижню частину висячого напівфабрикату, що часто зумовлює потемніння і ламкість цих ділянок.

Основне сушіння у виробництві шкір для низу взуття проводять до вмісту вологи в напівфабрикаті 10–14 %. У сушильний простір напівфабрикат подається завішеним «картою». Відносна вологість і швидкість руху повітря такі самі, як і при підв'ялюванні. Температура повітря на початку сушіння 40 °С, в кінці процесу вона підвищується до 50 °С. Залежно від конструкції сушарки – камерна чи прохідна механізована, сушіння триває 8–24 год. Найраціональнішим є сушіння в сушильно-зволожувальному агрегаті марки СУА. Його сушильна частина являє собою сушарку прохідного типу, в якій напівфабрикат переміщується по каналу дволанцюговим вертикально-замкненим конвеєром.

Юхтовий напівфабрикат підв'ялюють до вмісту вологи 38–40 % [17]. Залежно від конструкції сушарки підв'ялювання триває 1,5–6,0 год за температури повітря 35–42 °С, відносної вологості 43–47 % і швидкості руху повітря 1–2 м/с.

Хутровий велюр і щубні овчини сушать на перфорованих рамах [13], закріпленими спеціальними затискачами. Це найбільш трудомісткий, але економічний спосіб, який забезпечує найменшу втрату площі напівфабрикату при сушінні, його стійкість до змін параметрів зовнішнього середовища, тобто фіксацію досягнутого об'єму шкірної тканини.

Крім того, сушіння напівфабрикату в фіксованому стані має ряд переваг: рівномірність і швидкість сушіння, вирівнювання товщини шкірної тканини за топографічними ділянками та отримання рівної поверхні для стриження волосу, що зменшує дефекти при її оздоблюванні.

При сушінні напівфабрикату в фіксованому стані вдається збільшити вихід площі на 10–20 % порівняно з виходом площі при сушінні у вільному стані. Чим інтенсивніше сушіння напівфабрикату, тим спостерігається більша втрата його площі. Отже, напівфабрикат у фіксованому стані можна сушити при більш раціональному режимі – за підвищеної температури та зниженої відносної вологості повітря.

Для сушіння овчин у фіксованому стані використовують кільцеві рамні сушарки КСЗ-100 продуктивністю 100–110 шкур за годину, в яких забезпечується змінний режим, що враховує особливості випаровування волога на окремих стадіях сушіння. Із семи зон, що є в сушарці, дві зони – перша і остання, розташовані поряд з крайовими вхідними отворами, через які подається зовнішнє повітря. Для забезпечення рівномірного видалення вологи з овчин напрям руху повітря в парних і непарних зонах чергується, відповідно за годинниковою стрілкою і у зворотному напрямі.

Хутрові шкури середніх розмірів – каракуль, смушок, шкурки кроля, норки, лисиці, куниці, песця та ін. сушать у механізованих сушарках на жердинах у перегин або на гачках, закріплюючи за очні чи вушні отвори [24]. Для цього використовують двоярусні рамні сушарки ДРС2-60, підвісні рамні сушарки ПРС-14 з жердинами та сушарку РСЗ-8.

Деякі види хутрових шкурок – ховрашка, білки, кроля, норки та ін. можна сушити у барабанах КБЗ-3М або БК-487, в яких одночасно здійснюється відкатування шкурок з використанням тирси. У барабані можна проводити сушіння, відкатування, протрушування і підсушування. При цьому відбувається розминання шкурок, що полегшує виконання наступних механічних операцій. Слід зауважити, що недоліком сушіння у барабанах є великі тепловтрати – до 65 %.

Ефективним способом конвективного сушіння за високих температур (60–120 °С) є сушіння у спеціальних сушарках СБМ або фірми Трофікс (Німеччина) з перфорованими барабанами. При цьому в сушарку зверху подається гаряче повітря, а волога видаляється знизу. Кількість завантажених в камеру шкур залежно від їх розміру і становить, штук: овчин 60–100, кроля 900–1200, каракулю 600–700, лисиці або песця 120–150.

Перед сушінням з хутрового напівфабрикату видаляється надлишкова волога шляхом віджимання у центрифугі або на валковому пресі ВОПМ-1800-К. Після сушіння рекомендується пролежування протягом 3–6 год, завдяки якому напівфабрикат дещо пом'якшується внаслідок поглинання вологи з повітря.

Слід зауважити, що до недоліків конвективного сушіння потрібно віднести необхідність великої виробничої площі через його тривалий цикл, порівняно значних витрат тепла і електроенергії, велику трудомісткість та несприятливі санітарно-гігієнічні умови праці.

У виробництві хромової шкіри для верху взуття і юхта найраціональнішим способом є сушіння напівфабрикату в наклеєному стані. При цьому збільшується вихід площі шкіри

до 4–5 % за менших витрат сировини, отримується рівна, гладка без складок і зморшкуватості лицьового шару за менших затрат праці, значно підвищується сортність матеріалу.

Якість напівфабрикату, висушеного в наклеєному стані, значною мірою залежить від його підготовки до сушіння, складу клею, що використовується, виду і якості пластин, режиму сушіння. Зокрема, пухкі ділянки напівфабрикату наклеюються легше і якісніше, але готова шкіра отримується пухлинуватою. Тому в підготовчих процесах намагаються уникнути сильного поділу структури, скоротити в процесі зоління концентрацію гідроксиду кальцію до 6 г/л. Крім того, як показує досвід, після сушіння в наклеєному стані порівняно з сушінням у вільному стані, напівфабрикат отримується більш щільний і жорсткий. Це є наслідком орієнтації структурних елементів дерми при витягуванні – паралельно до поверхні пластин з наступним їх склеюванням.

Для зниження жорсткості напівфабрикату більш інтенсивно проводять його дублення, для чого збільшують витрати дубителя так, щоб вміст оксиду хрому в шкірі був не менше за 4,0–4,5 % маси сухої шкіри. У цьому випадку після сушіння в наклеєному стані напівфабрикат набуває вищої еластичності та повноти на дотик. При цьому зменшується кількість відклеювань напівфабрикату від пластин при сушінні. Суттєве значення при цьому має рівномірність розподілу дубителя в об'ємі напівфабрикату. Нерівномірний розподіл дубителя може бути однією з причин неоднакового зсідання напівфабрикату при сушінні та появи пухлинуватості.

Двоїння і стругання напівфабрикату слід проводити до товщини, на 0,2–0,3 мм вище товщини напівфабрикату, який

висушується у вільному стані. Недостатньо вистругані краї напівфабрикату важко приклеюються до пластини, а при сушіння швидко відклеюються. Слід зауважити, що на пластинах можуть залишатися міцно приклеєні залишки бахтарми, які з великим зусиллям змиваються, тому перед наклеюванням краї напівфабрикату мають бути ретельно обрізані.

Сушіння напівфабрикату в наклеєному стані потребує ефективного його наповнювання. Якщо напівфабрикат недостатньо наповнений, то клей глибоко проникає у поверхневі шари дерми і склеює їх структурні елементи. Цей ефект в наступних механічних операціях призводить до появи пухлинуватості. Переваги наповнювання на цій стадії технології виражаються в більшому прирості товщини напівфабрикату, особливо на периферійних ділянках, і підвищеній щільності лицьового шару.

При наповнюванні напівфабрикату використовують різні за своєю природою реагенти, найчастіше синтетичні дубителі, які сприяють отриманню щільної і наповненої шкіри. Слід зауважити, що найефективніше наповнювати напівфабрикат синтетичними полімерами, які вибірково поглинаються топографічними ділянками та мають додублювальні властивості. Це, зокрема, стосується амінополімерів, які ефективно поглинаються ділянками напівфабрикату з пухкою структурою і тим більше, чим пухкішою є його структура. Тому амінополімери у вищій мірі знижують втрату площі в результаті зменшення ефекту зсідання напівфабрикату при сушінні в наклеєному стані, що забезпечує більший вихід площі шкіри. Використання амінополімерів у процесах додублювання-наповнювання сприяє отриманню більш еластичного напівфабрикату, що

полегшує його розведення на пластинах, розпрямлення і приклеювання.

Важливе значення для сушіння напівфабрикату має жирування. Щоб знизити жорсткість шкіри після сушіння і запобігти склеюванню структурних елементів дерми, жирування проводять з підвищеною витратою жирувальних реагентів на 20–23 %. Внаслідок цього отримують м'яку шкіру, але при цьому знижується адгезія лицьової поверхні шкіри до пластини сушарки.

На якість приклеювання напівфабрикату до пластин значно впливає вміст у ньому води. Оптимальна відносна вологість напівфабрикату перед наклеюванням має бути 60 %. При високій вологості віджата від нього вода при розведенні циклею на пластині розбавляє клей, що знижує його функціональні властивості. Внаслідок цього напівфабрикат при сушінні відклеюється від пластин і жолобиться. Якщо ж вміст води менше 55 %, то напівфабрикат, і особливо його краї, важко розпрямляються циклею на пластині й приклеюються.

Пластини для наклеювання напівфабрикату повинні бути гладкими, полірованими, мати достатню твердість і не деформуватись при сушінні, а матеріал для їх виготовлення має бути міцним й легким, з невеликим коефіцієнтом теплового розширення. Для наклеювання шкіряною напівфабрикату на підприємствах застосовують, в основному, скляні й рідше дюралюмінієві пластини. Найякіснішим матеріалом для виготовлення пластин є скло. Звичайно застосовується поліроване з обох боків скло товщиною 6–8 мм, що має дуже гладку і тверду поверхню, невеликий коефіцієнт теплового розширення, добре тримає наклеєний напівфабрикат. Для компенсації темпера-

турних деформацій, які виникають, пластини закріплюють у металевих рамах-обоймах еластичними затискачами-амортизаторами.

Слід зауважити, що недоліками пластин із скла є крихкість і досить висока маса. Практика показує, що через розтріскування і поломки виходить із ладу навіть значна кількість пластин із звичайного вітринного чи дзеркального скла. Заміна такого скла іншим з більшою термічною стійкістю дозволяє знизити кількість зламаних і тріснутих пластин на 2–5 %. Перспективними для виготовлення пластин є пластичні маси, більш стійкі до механічних і термічних впливів, ніж скло. До них належать склопластики, які мають високу міцність, невелику питому вагу і утворюють гладкі та тверді поверхні.

Дюралюмінієві пластини є міцними і легкими, але вони мають недостатню твердість, через що на них швидко з'являються подряпини від циклі та ум'ятини, які згодом фіксуються на лицьовій поверхні напівфабрикату. Для запобігання цих пошкоджень пластини іноді покривають спеціальним лаком. Дюралюмінієві пластини мають відносно великий коефіцієнт теплового розширення, що часто є причиною відклеювання напівфабрикату при сушінні.

Для приклеювання шкіряного напівфабрикату до поверхні пластин використовують спеціальний клей. Правильний вибір клею і висока його якість – одна із основних умов успіху при сушінні напівфабрикату в наклеєному стані. На шкіряних підприємствах, які застосовують сушіння в наклеєному стані, клей готують з відвару льняного насіння. Такий відвар містить не лише речовину, що зв'язує, але й майже всі інші необхідні для клею інгредієнти. Більш перспективними є синтетичні клеї.

Добре зарекомендували себе клеї на основі поліакриламідів і карбоксиметилцелюлози.

Параметри сушіння напівфабрикату в наклеєному стані на пластини не відрізняються від параметрів сушіння напівфабрикату у вільному стані. При цьому пластини мають бути чистими і сухими. На шкіряний напівфабрикат потрібно наносити мінімальну кількість клею, необхідного для утримання його на пластині при сушінні. Слід зауважити, що на дюралюмінієві пластини напівфабрикат наклеюють лицьовою поверхнею назовні.

Основними параметрами, які характеризують режим конвективного сушіння, є температура, відносна вологість, швидкість і напрям руху повітря та швидкість подавання рам. На шкіряних підприємствах і хутрових фабриках режими сушіння різні, що пов'язано з особливостями сировини, яка перероблюється, відмінностями в підготовці до сушіння, а також різноманітністю сушарського устаткування.

Оптимальний режим сушіння у кожному конкретному випадку встановлюється дослідним шляхом залежно від виду напівфабрикату і устаткування, яке використовується. При виборі параметрів процесу необхідно враховувати, що критична вологість шкіряного напівфабрикату, який надходить на сушіння після віджимання і розведення, приблизно відповідає його відносній вологості (60 %), а вологість хутрових шкурок після віджимання має бути 40–55 %. Оскільки на початку сушіння напівфабрикату його умови менше впливають на якість шкіри, ніж в кінці, то в перших зонах сушарки можна

підтримувати підвищену температуру і знижену відносну вологість повітря.

У виробництві хромових шкір з шкур великої рогатої худоби (ВРХ) на багатьох підприємствах сушіння починають за температури повітря близько 60 °С і відносної вологості приблизно 50–55 %. При меншій відносній вологості скляні пластики можуть розтріскуватись, тому що не зайняті напівфабрикатом ділянки скла швидко нагріваються до температури сушильного повітря, а ділянки під вологим напівфабрикатом охолоджуються при випаровуванні з нього води. У наступних зонах сушарки температуру повітря, що надходить до камери, поступово знижують до 40–45 °С, відносну вологість підтримують приблизно на рівні 50 % за швидкості руху повітря 1–2 м/с. При такому режимі сушіння напівфабрикату триває 6–7 год до вмісту води в ньому близько 14 %. Параметри конвективного сушіння в наклеєному стані залежно від товщини напівфабрикату наведені в таблиці 1.3 [24].

Таблиця 1.3 – Параметри конвективного сушіння напівфабрикату різної товщини в наклеєному стані

Параметри вхідного повітря	Товщина напівфабрикату, мм	Зона			
		1–4	5–8	9–12	13–16
Температура, °С	1,5–1,6; 1,6–1,7	60	60	55	50
Вологість, %	1,5–1,6; 1,6–1,7	40	50	50	50
Температура, °С	1,7–1,8; 1,8–1,9	65	65	60	55
Вологість, %	1,7–1,8; 1,8–1,9	40	45	50	55

За наведених умов сушіння напівфабрикату до вмісту в ньому води 22–25 % на виході із сушарки триває 4–5 год. У подальшому напівфабрикат досушується до вологості близько 14 % у прохідних ланцюгових сушарках. Тут контролюють

температуру від 35 до 40 °С, відносну вологість повітря 40–55 % і швидкість його руху 1–2 м/с.

Юхтовий напівфабрикат в більшості випадків сушать в наклеєному стані [16]. Контролюють температуру вхідного повітря, яка має бути 45–50 °С, відносну його вологість – 40–60 % і швидкість його руху – 1,5 м/с. За цих умов сушіння триває 5–7 год до вмісту води в напівфабрикаті 12–16 %.

Особливу увагу необхідно приділяти рівномірності сушіння, яка значно залежить від руху повітря в сушильному просторі. Оскільки пухкі ділянки напівфабрикату містять більше води, ніж щільні, вони висихають повільніше. Тому повітря, яке надходить у сушарку, потрібно направляти на пухкі ділянки напівфабрикату. При цьому рівномірності сушіння сприяє зміна напрямку руху повітря.

Хутрову овчину сушать у вільному стані у дві стадії з проведенням розбивально-витягувальних операцій між ними. На першій стадії температура має бути 45–55 °С, відносна вологість повітря – 40–50 %, швидкість його руху 1–2 м/с за тривалості 45–60 хв. На другій стадії процесу проводять кінцеве сушіння напівфабрикату за температури 40–45 °С протягом 40–60 хв. Після фарбування напівфабрикату тривалість його основного сушіння збільшується до 4 год.

Шубну овчину та велюр сушать у фіксованому стані за температури 50–55 °С протягом 4–6 год. Крім того, велюр можна сушити у вільному стані протягом 6–8 год.

Хутрові шкіри середніх розмірів сушать у вільному стані за температури 40–45 °С при швидкості руху повітря 0,5–1,0 м/с і відносної його вологості в робочій зоні 45–50 %. Тривалість сушіння залежить від виду напівфабрикату і відповідає 3–5 год.

Після сушіння вологість шкірної тканини має дорівнювати 12–14 %. У барабанах сушіння виконують за температури вхідного повітря 50–60 °С. Через 3 год після завантажування шкурок додають суху тирсу в кількості 50 % маси шкурок, яку відсмоктують через 1,0–1,5 год.

У сушарках типу СБМ або фірми «Трофікс» тривалість сушіння залежить від температури повітря, що подається, і виду шкурок. Так, шкурки норки сушать за температури 60–65 °С протягом 45–60 хв, а шкурки лисиці чи песця – за температури 70–75 °С протягом 2,0–2,5 год.

Режим вакуумного сушіння характеризується трьома основними параметрами: температурою поверхні, що обігрівається, ступенем притискання напівфабрикату до цієї поверхні та глибиною вакууму. З підвищенням температури поверхні, яка обігрівається, сушіння різко прискорюється. Його регулюють зниженням залишкового тиску у вакуумсушильній камері.

Значення параметрів процесу в кожному конкретному випадку встановлюють дослідним шляхом. Вони залежать від конструкції сушарки і особливо від виду напівфабрикату, що надходить на сушіння. При вакуумному сушінні контролюють температуру гарячої плити (70–85 °С) і глибину вакууму (4–8 кПа). Ці параметри залежать від товщини напівфабрикату і потрібної кінцевої його вологості, яка після сушіння повинна становити 25–30 %. Тривалість сушіння до 10 хв залежить від температури плити і, насамперед, товщини напівфабрикату.

Підготовка напівфабрикату до вакуумного сушіння має багато загального з підготовкою до сушіння в наклеєному стані, особливо в проведенні відмочувально-зольних процесів, механічних операцій та додублювання. Нема принципової різниці в

проведенні додублювання і наповнювання, але через високу інтенсивність сушіння у вакуумі цим процесам надають особливого значення. Природа речовин, що використовуються в цих процесах, істотно впливає на тривалість сушіння та рівномірність висушування напівфабрикату за товщиною. Найбільш рівномірно висушується напівфабрикат, додублений сполуками хрому та амінополімерами.

Суттєвий вплив на якість шкіри при вакуумному сушінні має жирування. Для того щоб шкіра була м'якою, жирування проводять при підвищеній витраті жирувальних речовин. Так, у виробництві шкір для верху взуття з шкур ВРХ підвищених мас при жируванні напівфабрикату витрачається до 8 % жирувальних реагентів від маси струганого напівфабрикату. Слід зауважити, що при вакуумному сушінні напівфабрикату в процесі жирування не можна використовувати багато нейтральних жирів, які майже не зв'язуються з дермою напівфабрикату. Це обумовлено значним їх видаленням з вологою при сушінні напівфабрикату. При цьому такі жирувальні реагенти забруднює притискний пристрій сушарки і зменшує його проникність для водних парів. Крім того в умовах вакуумного сушіння на поверхні напівфабрикату утворюються жирові нальоти і плями. При вмісті нейтрального жиру в жировій суміші більше ніж 25–30 % напівфабрикат після сушіння стає темним, виявляє підвищену жорсткість і схильність до пухлинуватості.

Аналогічні явища спостерігаються при використанні для жирування катіонних жирувальних реагентів. Слід відзначити, що чим нижча вологість, до якої сушиться напівфабрикат, тим сильніше виявляються ці недоліки. Отже, для сильно жиро-

ваного напівфабрикату, який містить у собі багато незв'язаних жирувальних реагентів, застосовувати вакуумне сушіння неприпустимо. Цим, зокрема, пояснюється той факт, що вакуумне сушіння не використовують у виробництві юхти.

Метод жирування, кількість і вид жирувальних речовин, що використовують, впливають на тривалість сушіння у вакуумі. Введення в жирову суміш, яка складається з аніонних жирувальних реагентів, понад 25 % несульфованого масла, зокрема мінерального чи копитного, а також додавання до жирової суміші катіонних реагентів призводить до збільшення тривалості сушіння.

Важливо враховувати вплив параметрів сушіння на вихід товщини шкіри, яка при сушінні змінюється сильніше, ніж площа. Менше зсідання має щільний напівфабрикат. Чим сильніше напівфабрикат при сушінні притискається до гарячої плити, тим менша втрата його площі й більша за товщиною. З підвищенням температури поверхні, яка обігрівається, втрата площі збільшується. Особливо зсідання напівфабрикату підвищується при відносній вологості нижче 25 %. Тому на підприємствах використовують так зване двостадійне вакуумне сушіння.

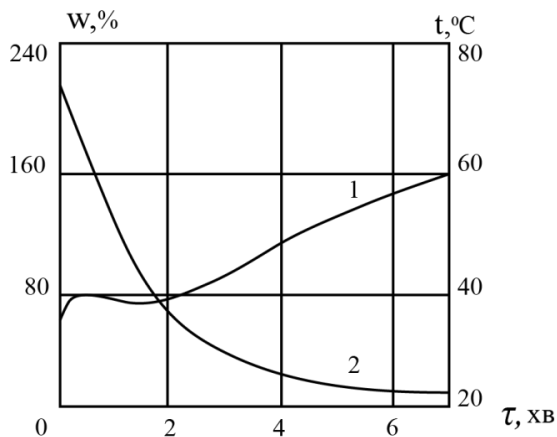
У виробництві еластичних шкір для верху взуття з натуральною лицьовою поверхнею напівфабрикат починають сушити в сушарках за температури гарячої плити 80–85 °C і глибині вакууму 4–8 кПа до вмісту води 28–32 %. Потім після пролежування протягом 24 год і витягування напівфабрикату проводять остаточне його сушіння до вмісту води 14–16 %. Після зволоження, двох- чи трикратних пролежувань і витягування напівфабрикат підсушують у вільному стані.

Процес сушіння напівфабрикату хромового дублення може суміщуватись з операцією витягування [24], тобто сушіння проводиться у динамічному стані. Сушіння напівфабрикату на розсувних пластинах конвеєра, які піддаються поздовжньому й поперечному розтягуванню, не відмінняє операції кріплення напівфабрикату за допомогою затискачів переважно вручну. При цьому виконуються трудомісткі й монотонні операції. При сушінні в динамічному стані витягувальні зусилля виникають не тільки від краю до середини напівфабрикату, а й у всіх напрямках, в кожній точці його поверхні. Внаслідок цього активізуються додаткові резерви розмірів волокнистої структури в центральній частині напівфабрикату, які не можуть бути охоплені при розтягуванні затискачами. Завдяки динамічному деформуванню напівфабрикату підвищуються його м'якість й еластичність, а отже і якість на дотик. Слід зауважити, що витягувальні зусилля діють нерівномірно – тільки на периферійні ділянки напівфабрикату. При цьому розтягують ці ділянки напівфабрикату не оптимально.

Сушіння напівфабрикату здійснюється контактено-конвективним способом за допомогою вібраційно-витягувальної машини. При цьому тепло підводиться до верхніх пористих плит, шипи нижніх плит періодично піднімають напівфабрикат і вдавлюють його у впадини верхніх плит, здійснюючи тим самим його витягування. Одночасно на напівфабрикат діє підігріте повітря, що виходить з пористої верхньої плити, й тепло від неї. Сумісний вплив тепла, рухомого теплого і сухого повітря та витягування приводять до інтенсивного виділення вологи з напівфабрикату, запобіганню склеювання його волокнистої структури, до прискорення релаксації та

зменшення зсідання. При цьому приріст площі в середньому становить 3–8 %. Водночас незворотний розмір напівфабрикату досягається не пізніше ніж через 24 год після виконання операції сушіння-витягування, виходячи з того, що 70–80 % площі, заміряної безпосередньо після виконання операції, має залишитись. Основною умовою операції сушіння-витягування напівфабрикату є те, що напівфабрикат не проявляє більше зсідання від вологості, що трапляється досить часто.

Криві сушіння козлини хромового дублення (рисунок 1.13) [24] показують, що в динамічних умовах процес сушіння напівфабрикату перебігає інтенсивно, причому період сталої швидкості сушіння закінчується через 2 хв. Така шкіра має



Примітка. Криві 1, 2 відповідають температурі напівфабрикату та його абсолютній вологості.

Рисунок 1.13 – Кінетика сушіння козлини хромового дублення в динамічних умовах

вищі фізико-хімічні показники й структурні властивості. Суміщення процесів сушіння і витягування при високій початковій вологості напівфабрикату надає йому м'якості,

зменшує силу електростатичних зв'язків між волокнами, що підвищує їх рухливість.

Для збільшення виходу площі шкіри на 3–10 % залежно від виду шкіри використовують вібраційно-деформаційне обладнання для розтягування всіх можливих видів напівфабрикату. Це стосується всіх видів шкіряного і хутрового напівфабрикату, в тому шкір для низу взуття та дрібних тварин. Таке обладнання застосовують залежно від виробничих умов та матеріалів, що використовуються, для механічного оброблення: після вакуумного сушіння (при вологості напівфабрикату 30–40 %) до наступного сушіння у вільному стані. Таке фінішне сушіння виконують під час оздоблювальних процесів і операцій після витягування й розбивання напівфабрикату.

Слід зазначити, що температура деформування напівфабрикату суттєво впливає на його характеристики. При цьому для фіксування витягнутих колагенових волокон необхідне нагрівання напівфабрикату 45 °С. Водночас тиск регулюється від 1,0 до 8 кПа. Завдяки зниженому тиску може бути збережена дрібна мерія й видалені клиновидні складки.

До нетрадиційних методів сушіння відносяться: радіаційне – сушіння інфрачервоним промінням, струмами високої частоти (СВЧ) та сублімацією – перегоню льоду. Радіаційне сушіння засноване на створенні інтенсивного теплового потоку променевої енергії, необхідного для випарювання вологи з напівфабрикату, що висушується. Застосовувані при цьому інфрачервоні промені здатні легко перетворювати при поглинанні опромінюваним тілом властиву їм енергію в теплову. Кількість тепла при цьому сушінні значно більша, ніж при конвективному методі.

Як джерело інфрачервоного випромінювання при сушінні використовують дзеркальні лампи накаливання, безполумєнєві, газові випромінювачі з керамічними насадками, трубчасті електронагрівачі та ін. У хутовому виробництві розроблений спосіб радіаційно-конвективного сушіння напівфабрикату, що дозволив порівняно з конвективним методом скоротити тривалість процесу в 15 разів, збільшити вихід площі шкур на 2–3 %. Зокрема, тривалість радіаційного сушіння шубної овчини 15 хв, а конвективного – 360 хв. Слід відзначити, що із застосуванням газових випромінювачів при такому сушінні необхідно використовувати досить громіздкі сушарки і вживати спеціальні заходи щодо техніки безпеки. При цьому радіаційні сушарки з електричними випромінювачами потребують відносно великої витрати електроенергії – до 3 кВт/кг випарованої вологи.

Сушіння СВЧ напівфабрикату засноване на нагріванні діелектриків і напівпровідників у швидко змінюваному електричному полі. Відмінною особливістю такого нагрівання є швидке утворення великої кількості тепла в окремих ділянках напівфабрикату, які містять значну кількість вологи. При застосуванні СВЧ для власне сушіння напівфабрикату отримують шкіри, властивості та вихід площі яких приблизно такий самий, як і при конвективному сушінні напівфабрикату у вільному стані. Слід відзначити, що при цьому вартість витраченої енергії в 3–4 рази більша, ніж при конвективному сушінні.

Сублімаційне сушіння полягає у видаленні вологи із замороженого напівфабрикату. Технологічний процес сублімаційного сушіння складається з необхідності заморожування

напівфабрикату та сублимації з нього замороженої води. Значно ефективнішим є сушіння сублимацією при зниженому тиску. Це дає можливість отримати шкіру, що відрізняється високою пористістю, підвищеними м'якістю та повітропроникністю.

Отже, серед ефективних способів сушіння напівфабрикату у виробництві еластичної шкіри найбільш застосовуваним є контактно-вакуумне сушіння до вмісту води в напівфабрикаті 28–32 %. Досушують напівфабрикат до води 14–16 % у вільному стані. Зволоження напівфабрикату виконують з використанням спеціальних машин до вмісту води 18–24 % з наступним його витягуванням та підсушуванням у вільному стані. Юхтовий напівфабрикат для взуття після підв'ялювання до вмісту води 40–45 % розводять на барабанних машинах. Потім сушать у фіксованому стані до вмісту води в напівфабрикаті 14–16 %. Після пролежування напівфабрикат звожують і обробляють з бахтарм'яної поверхні на витягувальній машині. Шкіряний напівфабрикат для низу взуття сушать у вільному стані з подвійним підв'ялюванням. Причому друге підв'ялювання напівфабрикату виконують до вмісту в ньому води 36–38 %. Перед другим підв'ялюванням і після нього проводять розведення напівфабрикату. Основне сушіння напівфабрикату виконують до вмісту води в ньому 10–14 %.

Хутровий велюр і шубні овчини сушать у фіксованому стані на перфорованих рамах механізованих сушарок. Хутрові шкурки середніх розмірів – у вільному стані. Ефективним способом конвективного сушіння шкурок хутрових овчин, песця, лисиці, тощо є використання спеціального обладнання

фірми Трофікс (Німеччина). Хутрові шкурки невеликих розмірів можна сушити у спеціальних барабанах з одночасним відкатуванням в присутності тирси. Водночас шкурки протрушуються і розминаються.

1.5 Фізико-хімічні особливості процесу зволоження

Напівфабрикат після сушіння відзначається стійкістю і низькою рухливістю волокнистої структури дерми, елементи якої важко деформуються. Щоб надати напівфабрикату певних пластичних властивостей для ефективного проведення наступних механічних операцій (витягування, розбивання, прокатування), а також для запобігання появі дефектів, треба збільшити мобільність структурних елементів напівфабрикату. Це досягається введенням в нього вологи, яка ослаблює взаємодію окремих волокон, зменшує тертя між ними, виконуючи роль своєрідного пластифікатора, що і є метою зволоження.

Підвищення пластичності напівфабрикату настає в той момент, коли волога заповнює мікрокапіляри з радіусом, менше ніж 0,1 мкм [24]. Волога, яка знаходиться в більших капілярах і порах, практично не впливає на пружно-пластичні властивості напівфабрикату і розглядається як баластна.

Кількість вологи, яку необхідно ввести в напівфабрикат при зволоженні, залежить від його виду та інтенсивності деформацій при виконанні наступних механічних операцій, а також від обладнання, яке використовується, та характеру підготовки напівфабрикату. Зокрема, вологість напівфабрикату має бути, %: перед витягуванням на витягувально-м'якшальній машині – 20–25, на машині важільного типу – 28–32, перед прокатуванням – 62

16–18, а хутрових шкурок перед розбиванням – 20–22. Більш висока вологість напівфабрикату при витягуванні на машині важільного типу зумовлена сильними деформуючими зусиллями.

Необхідною умовою зволоження є не лише введення вологи в напівфабрикат, але й рівномірний її розподіл в об'ємі. В іншому разі різні топографічні ділянки будуть оброблені нерівномірно і це може бути причиною появи таких дефектів, як пухлинуватість, зсідання та ін. Для рівномірного розподілу вологи у зволоженому напівфабрикаті проводять пролежування його під брезентом чи плівкою. Слід зауважити, що при зволоженні напівфабрикату в агрегаті Діфутерм (Чехія) рівномірний розподіл вологи досягається без наступного пролежування.

Можливі три методи зволоження [24]:

- безпосередній контакт напівфабрикату з вологою;
- в атмосфері нагрітого вологого повітря;
- при контакті з нагрітим водоносієм (термодифузійне).

Зволоження при безпосередньому контакті напівфабрикату з вологою проводять залежно від способу сушіння. При цьому, попередньо висушений шкіряний напівфабрикат у вакуумній сушарці, зволожується тільки за необхідності шляхом розпилювання чи змочування його водою за допомогою щітки без додавання чи з додаванням 10–12 г/л алізаринового масла. Напівфабрикат, висушений в наклеєному стані, зволожують шляхом змивання залишків клею з лицьового боку розчином аміаку (температура 25–30 °C), а напівфабрикат, висушений у вільному стані, – занурюванням у воду без додавання чи з

додаванням 0,25 г/л розчину аміаку технічного або 1 г/л нейоногенної ПАР.

Шубні овчини та овчини хутрового велюру зволожують розпилювачем [13]. Для зволоження шубних овчин у воду додають 0,2 г/л нейоногенної ПАР. Далі виконується пролежування.

Хутровий велюр допускається зволожувати при його відкатуванні з вологою тирсою (вологість 30–35 %) в барабані протягом 2–2,5 год. Слід зауважити, що недоліками цього методу зволоження є: введення зайвої кількості баластної вологи, яка нерівномірно поглинається й розподіляється по топографічним ділянкам. При цьому процес відзначається значною тривалістю – до 24 год і трудомісткістю та утворенням на поверхні напівфабрикату потьоків – плям. Крім того, при використанні тирси потрібні великі виробничі приміщення, в яких створюються антисанітарні умови.

Зволоження напівфабрикату в атмосфері нагрітого вологого повітря виконують у спеціальних зволожувальних камерах, які є складовою частиною сушильно-зволожувальних агрегатів. Основними параметрами зволоження є температура 35–40 °С, відносна вологість повітря 98–100 % і швидкість його руху – 1,0 м/с. За такого методу зволоження проходить інтенсивно, волога рівномірно розподіляється в об'ємі шкіряного напівфабрикату різних топографічних ділянок.

Найперспективнішим методом зволоження напівфабрикату є термодифузійний, оскільки він забезпечує рівномірне зволоження шкіряного та хутрового напівфабрикату за короткий час і виключає необхідність пролежування. Цей

процес виконується на прохідних зволожувальних машинах. При цьому напівфабрикат пропускають між двома попередньо зволоженими тканинними стрічками по поверхні каландру, який обігрівается. У цьому випадку утворюється перепад температур між стрічкою, яка безпосередньо контактує з гарячою поверхнею каландру, напівфабрикатом і стрічкою, що притискає його. Внаслідок цього відбувається інтенсивна дифузія теплоти і вологи у напрямку притисненої стрічки, що сприяє дуже швидкому і рівномірному зволоженню напівфабрикату.

Такий принцип зволоження напівфабрикату лежить в основі роботи зволожувального агрегату Діфутерм. Щоб забезпечити необхідний ефект зволоження, в цих машинах передбачено дію теплоти і вологи поперемінно на лицьову і бахтарм'яну поверхні напівфабрикату. Агрегат Діфутерм з'єднується з вібраційно-витягувальною машиною Моллісана, що дозволяє одночасно проводити зволоження і витягування напівфабрикату. Ці машини можуть легко комплектуватися в поточні механізовані лінії.

Сушіння напівфабрикату і наступне зволоження до необхідної вологості не може бути замінено тільки сушінням до тієї самої вологості без зволоження. Це обумовлено вищим атмосферним тиском порівняно з капілярним, що призводить до зближення внутрішніх стінок капілярів та їх склеювання. При цьому через недостатнє формування структури дерми напівфабрикату може знижуватись якість шкіри та шкірної тканини шубної овчини і хутрового велюру.

Отже, для зволоження напівфабрикату використовуються наступні методи: безпосереднього контакту напівфабрикату з вологою, в атмосфері нагрітого вологого повітря і при контакті з нагрітим водоносієм. При цьому найбільш поширеним методом зволоження є перший, а найбільш перспективним – останній. Ефективне проведення наступного деформаційно-витягувального оброблення напівфабрикату вимагає певного вмісту в ньому води, яка залежить від виду напівфабрикату і технологічних особливостей обладнання.

2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОЗДОБЛЮВАННЯ НАПІВФАБРИКАТУ

В технології виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів суттєве значення мають процеси оздоблювання поверхні шкіри та шкірної тканини хутра. При цьому сформоване покриття забезпечує необхідний зовнішній вигляд і захист від впливу умов зовнішнього середовища. Залежно від наявності дефектів на поверхні напівфабрикату покривна плівка може бути тонкою без пігментів або пігментованою більшої товщини при наявності значної кількості дефектів. У цьому випадку проводиться шліфування лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату на необхідну глибину. За допомогою покривного оздоблювання напівфабрикату усувається пухкість, частково пухлинуватість, збільшується вихід площі, розширюється і оновлюється асортимент шкіряних матеріалів. При цьому підвищується сортність матеріалу та ефективність його розкроювання.

Слід відзначити, що при оздоблюванні напівфабрикату з сировини свиней, його лицьовий шар видаляється на глибину 0,3 мм з наступним шліфуванням. Після оздоблювальних операцій отримують шкіри з поверхнею, що імітує мережівку опойка, шевро та ін.

Особливістю оздоблювання шкірної тканини хутра є отримання шкіроподібного шару, що імітує одяговий шеврет, замість звичайної ворсової поверхні, подібної до велюрової. Таким напалан-оздоблюванням облагороджують хутровий велюр з овчини, лямки, тощо. При цьому суттєво підвищується стійкість матеріалу до забруднення поверхні, дії вологи, масел та

хімічного чищення. Водночас зберігається м'якість, пластичність та інші фізико-механічні показники матеріалу.

2.1 Матеріали та реагенти для оздоблювання напівфабрикату

В процесах оздоблювання шкіряного і хутрового напівфабрикату використовується широкий асортимент матеріалів і реагентів. У виробництві натуральних матеріалів для оздоблювання напівфабрикату використовують композиції, що включають синтетичні плівкоутворювачі, пігментні концентрати, пластифікатори та інші реагенти. Зокрема, для цього як плівкоутворювачі застосовано [7, 8, 12, 14, 16, 29, 30]:

- акрилова непігментована (АН) ґрунтуюча композиція мала наступний склад, мас. %: акрилова емульсія МБМ-3 модифікована алкілкарбокситанолами (АМ) 20 % – 58,8; дисперсія МХ-30 20 % – 29,4 і пенетратор – 11,8;

- акрилова пігментована (АП) ґрунтуюча композиція містила, мас. %: пігментного концентрату 40 % – 18,1; розчину казеїну 10 % – 5,4; воскової емульсії 20 % – 2,7; алізаринового масла – 1,8; емульсії АМ 20 % – 9,0; латексу ДММА-65ГП 20 % – 36,0; дисперсії МХ-30 20 % – 27,0;

- алкенмалеїновий полімер (АМП), синтезований на основі α -алкенів C_{20-24} і maleїнового ангідриду з середньочисловою молекулярною масою $38 \cdot 10^3$;

- емульсію МБМ-3 на основі кополімеру метакрилату і бутилакрилату з додаванням 3 % метакрилової кислоти з сухим залишком 38,5 % і $pH = 4,35$;

- акрилова емульсія Melio Resin A-821 фірми «Clariant» (Німеччина) характеризується сухим залишком 24,0 % та густиною $1,03 \cdot 10^3$ кг/м³;
- аніонактивні дисперсії на основі акрилового полімеру Corial Binder DN і Corial Binder OT компанії BASF (Німеччина) з сухим залишком відповідно 39,8 % та 40,1 % і рН 7,2 та 7,0;
- аніонну поліуретанову водну дисперсію Melio Promul 66A компанії Clariant (Німеччина) з сухим залишком 32,5 і рН 8,0;
- дисперсію акрилового кополімеру Lepton Binder LF компанії BASF з вмістом воску, сухим залишком 47,9 і рН 8,0, утворює безкольорову в'язкоеластичну плівку;
- водну дисперсію Corial EM Finish ES компанії BASF на основі целюлози з сухим залишком 14,0;
- нітролак НЦ-573 на основі нітроцелюлози і лак Е-НЦ-5183 на основі дінітрату целюлози (колоксилін) у виді водної емульсії 2-го роду бавовняного колоксиліну з вмістом нелетких речовин відповідно 21,7 і 17,3 %;
- поліуретан ПУ-1 синтезований на основі поліетиленгліколю з вмістом ацилсемикарбозидних і гідроксильних груп відповідно 11,2 і 0,2 мас. % та поліфуриту ПФ-1000 – 3,4 %. Поліуретан ПУ-2 – на основі поліестеру та 4,4'-дифенілметандіізоціанату;
- реакційноздатну поліуретанову композицію (РЗК-1) на основі діетиленгліколя, адипінової кислоти і поліізоціанату ТТ-75 у виді 30 % розчину етилацетату;
- поліуретанову реакційноздатну композицію (РЗК-2) поліестеру ПДА-800 з поліізоціанатом ТТ-75, що характери-

зувалась концентрацією *ОН*- і *NCO*-груп відповідно 4,25 і 14,0 мас. долей у виді 75 %-го розчину в метилетилкетоні;

- поліуретанакрилову водну дисперсію ПУА-Д, отриману на основі поліуретану і акрилату Lepton SPC компанії BASF (Німеччина) з сухим залишком 38 % та рН 8;

- ґрунтуюча композиція поліуретанового латексу (ПУЛ) характеризувалась хімічним складом, мас. %: пігментний концентрат, 40 % – 20,0; поліуретановий латекс, 20 % – 80,0; вода – до густини 1,07. При цьому композиція ПУЛ містила поліуретану 39 %, мала в'язкість 0,022–0,03 Па·с, поверхневий натяг 340–370 Н/м, розмір частинок 10 мкм, рН 3,0–3,5;

- синтетичний дубитель БНС характеризувався формувальною і наповнювальною здатністю відповідно 90,0 % та 46,4 %, містив 62 % дубильних речовин, рН 4,2.

Пігментні концентрати:

- вискодисперсні водні препарати пігментів Lepton N різного кольору компанії BASF з мінімальним вмістом захисних колоїдів і рН вище 7,0;

- ММТ-ч, ММТ-тз і ММТ-с на основі дисперсій монтморилоніту, модифікованого карбонатом натрію і основним сульфатом хрому (III) з наступним адсорбційним-щепленням аніонними азобарвниками [38], відповідно чорним, темно-зеленим та синім;

- на основі порошку шкіряного фарбованого (ПШФ) з розміром частинок 0,3–3,0 мкм та вмістом, мас. %: голинної речовини 59,0–70,0 %; мінеральних речовин 4,0–9,0; жирових речовин, що екстрагуються органічними розчинниками 6,0–15,0; вологи 6,0–16,0.

Допоміжні речовини:

- диспергатор і пластифікатор алкілкарбоксиетаноламіни (АКЕА) суміші кислот нафтових газової фракції чи синтетичних жирних фракції C_{7-9} загальною формулою $HO(CH_2)_2NH_3^+ \cdot OOCR$, де R – залишок кислот;

- металокомплексний азобарвник – полігексаметиленгуанідін-β-нафтолсульфанілова кислота хлориду барію;

- суміш матувального засобу на основі кремнієвої кислоти зі спеціальними захисними колоїдами Lepton Filler K з сухим залишком 14,0 % і рН 8,0 компанії BASF;

- катіонактивна воскова емульсія Lepton Wachs A компанії BASF з сухим залишком 30,0 %, рН 4,0 при розбавленні 1/10;

- казеїн наповнює покриття і надає півці шкіроподібного грифу, застосовується у вигляді 10 % водного розчину;

- водорозчинний синтетичний полімер – полівініловий спирт (ПВС) як захисний колоїд.

2.2 Властивості напівфабрикату перед оздоблюванням

При оздоблюванні напівфабрикату першою стадією взаємодії композиції покривної фарби з поверхнею напівфабрикату є його змочування. Від ефекту змочування поверхні залежить якість сформованого покриття.

Враховуючи гідрофільно-гідрофобну природу шкіряного напівфабрикату і наявності значної кількості полярних груп у структурі колагену [1] виникає необхідність надавати йому водовідштовхувальні властивості. При цьому надто гідрофобна

поверхня напівфабрикату призводить до неефективного проникання покривної композиції, внаслідок чого погіршується якість покриття. Навпаки, надто гідрофільна поверхня може призвести до склеювання структурних елементів дерми через надмірне проникнення покривної композиції. Внаслідок цього виникає жорсткість і ламкість шкіри.

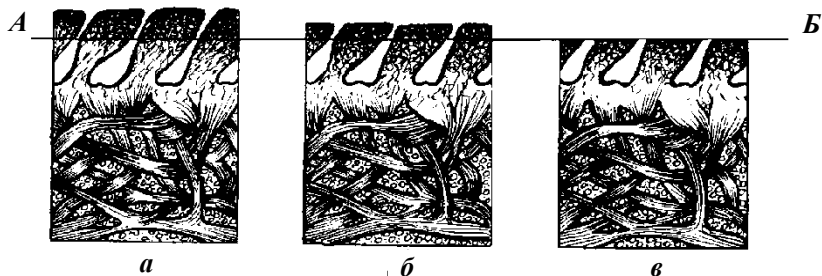
Тривалість поглинання визначеного об'єму розчину під атмосферним тиском характеризує усмоктувальну властивість напівфабрикату. Вона тісно пов'язана з гідрофільно-гідрофобними властивостями напівфабрикату, а також з його пористістю. Усмоктувальна здатність поверхні напівфабрикату, значною мірою залежить від типу реагентів, що були використані, та послідовності їх введення.

Проникнення дисперсій у напівфабрикат залежить також від заряду його лицьової поверхні. При цьому, чим менша різниця між зарядом структурних елементів дерми і зарядом дисперсій полімерів, які застосовуються в покривному фарбуванні, тим глибше проникають дисперсії в напівфабрикат. На величину заряду структурних елементів дерми значно впливає послідовність введення різних реагентів. Так, добре відомо, що напівфабрикат хромового дублення має позитивний заряд, а нейтралізація дещо його знижує. Після аніонного жирування поверхня напівфабрикату має негативний заряд внаслідок впливу сульфатованих чи сульфованих жирів. Додублювання та наповнювання напівфабрикату синтетичними і рослинними дубителями ще в більшій мірі змінює заряд. Поверхні дерми можна надавати позитивного заряду, якщо застосовувати катіонні матеріали.

Шліфування напівфабрикату призводить до зміни заряду лицьової поверхні, що пояснюється видаленням частини жирувальних речовин, дубителів та наповнювачів. Причому ступінь зміни заряду поверхні залежить від глибини шліфування. Так, якщо напівфабрикат до шліфування мав заряд від'ємний, зокрема $-3,8$ мВ, то після шліфування на глибину $0,1$ мм він наближається вже до нуля, коли ж в процесі шліфування знято $0,2$ мм сосочкового шару і більше – заряд стає позитивним ($3,1$ – $3,2$ мВ) і залишається сталим.

Однією з передумов підвищення шліфувальної здатності напівфабрикату є надання його волокнам і всій лицьовій поверхні певної жорсткості. Ефективність шліфування поверхні напівфабрикату підвищується при його додублюванні рослинними та синтетичними дубителями, а також амінополімерами. Ці матеріали, взаємодіючи з волокнами дерми, структурують їх, відкладаються частково на поверхні, роблять її шорсткуватою і тим самим різко поліпшують ефект шліфування.

Шкіряний напівфабрикат можна шліфувати до початку розширення пустот (рисунок 2.1, лінія АБ) [24], що виникають після



Примітка. Лицьовий шар шкіри: а – до шліфування, б – після легкого шліфування, в – після глибокого шліфування.

Рисунок 2.1 – Схематичне зображення розрізу шкіри

видалення волосу. Шліфування лицьової поверхні шкіри до нанесення просочувального ґрунту проводять двічі: для першого застосовують шліфувальне полотно № 5 або № 6, а для другого – № 3 або № 4. Із зменшенням номера полотна збільшується кількість зерен на один мм² площі. Шліфування повинно бути рівномірним по всій поверхні. В правильно відшліфованому напівфабрикаті при розгляданні його в лупу має проглядатися мереживка.

Хутрові шкурки, які підлягають покривному оздоблюванню, повинні мати такі властивості:

- вони мають бути легкими і м'якими, тобто добре знежиреними в агрегаті або в машині для хімічного чищення;

- деформаційна здатність шкурок повинна бути невеликою і за можливістю рівномірною на всіх топографічних ділянках, оскільки при значному деформуванні, особливо в пахвинах, існує небезпека відшарування оздоблювальної плівки;

- шкурки повинні бути гладкими і добре обробленими, перевагу має рівномірно шліфована поверхня з коротким ворсом;

- нанесення покривної композиції на поверхню напівфабрикату має бути рівномірним, а кольоровий тон співпадати з кольоровим тоном основи, щоб уникнути підвищення товщини покриття пігментами при оздоблюванні;

- усмоктувальна здатність шкурок має бути не дуже високу, але рівномірною, оскільки за високої усмоктувальної здатності плівкоутворювачі глибоко проникають у велюр, що призводить до небажаного підвищення його жорсткості та зменшення стійкості до багаторазового вигинання.

Покриття на шкірі та шкірній тканині хутра повинно відповідати цілому комплексу вимог, які можна розділити на чотири основні групи: технологічні, експлуатаційні, гігієнічні та естетичні. Покриття на шкірі для взуття повинно задовольняти вимоги технології взуттєвого виробництва. Воно має бути стійким до високих температур, води, органічних розчинників, механічних впливів, які виникають при шершавленні затяжної кромки сліду взуття і фрезеруванні урізу підошви та каблуків, а також до термомеханічних оброблень при гарячому формуванні п'яtkової та носкової частин взуття, їх чищенні та прасуванні.

Покриття повинно мати високі експлуатаційні властивості. Це стосується міцності при багаторазових циклічних деформаціях; стійкості до тертя; поєднанні в певному співвідношенні пружних та пластичних властивостей; необхідну адгезію, морозостійкість, стійкість до старіння і не руйнуватись під впливом зовнішнього середовища – сонячного світла, тепла, холоду, бруду, пилу, тощо. За естетичними вимогами оздоблений матеріал повинен мати відповідний колір, блиск або матовість згідно вимогам моди.

2.3 Розроблення технологій оздоблювального покриття напівфабрикату

Оздоблювання шкіряного і хутрового напівфабрикату проводиться для надання натуральним матеріалам підвищеної стійкості до впливів умов зовнішнього середовища. При цьому оздоблювальні процеси напівфабрикату можуть проводитись об'ємно чи поверхнево шляхом нанесення захисної плівки або розпилюванням оздоблювальної композиції. Разом з тим при

оздоблюванні напівфабрикату колір його поверхні має зберігатись при використанні покривної композиції. При використанні алкенмалеїнової оздоблювальної композиції об'ємним методом чи розпилюванням колір напівфабрикату не змінюється. Для ефективного проведення оздоблювальних процесів визначається оптимальний склад відповідної композиції методом її комп'ютерного моделювання.

2.3.1 Оздоблювання шкіряного напівфабрикату з використанням реагентів компанії BASF

Після проведення сушильно-зволожувальних процесів і операцій напівфабрикат оздоблювали за технологією, наведеною в таблиці 2.1 [7]. Для цього використаний напівфабрикат хромового дублення, отриманий з шкіряної сировини великої рогатої худоби – ялівки важкої. Для усунення можливих дефектів лицьової поверхні напівфабрикату двічі пропускали через шліфувально-знепилювальний агрегат від воротка до огузка і навпаки з використанням шліфувального полотна № 3 чи № 4. Потім наносили ґрунт способом поливу на машині моделі LZF1800 фірми Bürkle (Німеччина) за один прохід з витратою 130 ± 10 г/м² при швидкості транспортера 120 м/хв. При цьому швидкість всмоктування ґрунту становила 3–5 сек. У подальшому напівфабрикат підсушували в конвективній сушарці за температури 35 ± 5 °С до вологості 14–16 % і втретє лицьову поверхню шліфували з використанням шліфувального полотна №2. Далі виконували пресування напівфабрикату на гідравлічному пресі з гладкою чи пилоподібною плитою при температурі 65 ± 5 °С і тиску 15 ± 1 МПа. Потім на розпилю-

вальному агрегаті моделі 07660/P3 фірми Svit (Чехія) наносили покривну композицію у два проходи для шкір темних забарвлень і у 3 проходи для світлих кольорів при її витраті по 90 ± 10 г/м².

Таблиця 2.1 – Технологія покривного оздоблювання напівфабрикату

П.ч. ¹	Процес	Склад композиції, мас. %, та її витрати
1	Нанесення ґрунту	Пігментний концентрат Lepton Farben N чорно-фіолетовий чи білий – 100 Lepton Filler K – 80 Lepton Wachs A – 30 Вода – 270 Corial Binder DN – 150 Corial Binder OT – 180
2	Нанесення покривної композиції	Пігментний концентрат Лептон N – 100 Lepton Wachs A – 30 Lepton Filler K – 80 Вода – 340 Corial Binder OT – 120 Lepton Binder LF – 100
3	Нанесення закріплення	Corial EM Finish ES – 100 Вода – 100

Після пролежування напівфабрикату в штабелі не менше 8 год за температури 20 ± 2 °C і пресування на гідравлічному пресі при температурі 90 ± 5 °C та тиску 10 ± 1 МПа наносили закріплюючий реагент. За необхідності для механічного пом'якшення перед закріпленням нанесеного покриття виконують вібра-

¹Поточне число.

ційно-витягувальне оброблення напівфабрикату. Закріплювальну композицію наносять за 1–2 проходи з витратою по 90 ± 5 г/м². На фінішних операціях електроножицями чи вручну обрізували бахрому отриманої шкіри і непридатні крайові ділянки, вимірювали площу та сортували.

Результати визначення фізико-механічних властивостей оздоблювальних покриттів чорного і білого кольорів отриманих шкіряних матеріалів за розробленими і контрольними технологіями наведені в таблиці 2.2. Відповідні випробування виконані за методиками [18]. Зокрема, товщину покривної плівки на шкірі визначали на зразках розміром 0,02×0,1 м після їх змочування з бахтарм'яного боку бутилацетатом та відділення її від шкіри.

Таблиця 2.2 – Фізико-механічні властивості покриттів на основі реагентів компанії BASF

Показник	Технологія	
	розроблена	промислова
Товщина покривної плівки, г/м ²	61,5 / 80,26	73,1 / 73,7
Адгезія покриття, Н/м, у стані сухому	520 / 580	460 / 490
– мокрому	320 / 305	250 / 230
Стійкість до мокрого тертя, оберти	330 / 320	300 / 320
– до вигинання, тис. вигинів	23,5 / 19,5	19,0 / 18,5

Примітка. Дані чисельника і знаменника стосуються відповідно властивостей покриттів чорного і білого кольорів.

Відділена плівка доводиться до постійної маси у тарованому бюксі за температури 80–85 °С. Адгезію розраховували за опором відшаруванню покривної плівки від лицьової поверхні зразка шкіри розміром 0,01×0,07 м. Для цього використовували

неапретований міткаль, приклеєний до покривної плівки. Випробування виконували на розривній машині РМ-3 при швидкості деформування зразка $0,1 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$. При цьому покривна плівка залишалась на поверхні міткалю. Для визначення адгезії покриття до шкіри у мокрому стані, зразки витримували у воді за температури 60°C протягом трьох годин. Стійкість покриття до мокрого тертя визначали на зразках діаметром $0,04 \text{ м}$ за допомогою приладу ИПК-1 без додаткового навантаження з використанням тонкосукняних повстяних дисків білого кольору. Тонкосукняні диски перед випробовуванням витримували у воді за температури $20\text{--}22^\circ \text{C}$ протягом 4 годин. Стійкість покриття до багаторазового вигинання встановлювали на приладі ИПК-2 при частоті згинання 100 хв^{-1} на зразках розміром $0,045 \times 0,08 \text{ м}$.

Шкіри чорного кольору, отримані за розробленою технологією, характеризуються меншою товщиною порівняно з контрольними зразками. Цей ефект обумовлений вищою всмоктувальною здатністю шкіряного напівфабрикату в першому випадку завдяки нижчій щільності структури та наявності в ньому аеросилу. При цьому має місце підвищення адгезії такого покриття на $19,0$ і $25,0 \%$ відповідно до сухої та мокрої шкіри. Це може бути обумовлено більш активною взаємодією складових ґрунту з колагеном напівфабрикату, наповненого аеросилом. Деяке збільшення опору покриття до мокрого тертя можна пояснити підвищеними його пружно-пластичними властивостями. При цьому зростання опору до багаторазового вигинання покриття на $24,0 \%$ при меншій товщині обумовлено меншою когезійною взаємодією його інгредієнтів.

Шкіри білого кольору наповнені композицією аеросилу характеризуються вищою на 9,0 % товщиною покриття порівняно з промисловими зразками, вищими значеннями адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри відповідно на 18,0 і 33,0 % при практично однакових значеннях інших показників. Характер залежностей експлуатаційних властивостей покриття білого кольору, як і чорного, в значній мірі залежить від складу ґрунтуючих композицій.

Отже, за комплексом експлуатаційних властивостей покриття шкір чорного і білого кольорів переважають промислові шкіри, причому в більшій мірі це стосується шкір чорного кольору. Шкіряні матеріали, отримані за розробленими технологіями з використанням оздоблювальних композицій компанії BASF, відповідають вимогам до еластичних шкір ДСТУ 3115-95 «Шкіри для швейних виробів. Загальні технічні умови» та міжнародного стандарту ISO 9001:2015 «Системи управління якістю. Вимоги».

2.3.2 Полімер-мінеральне оздоблювання напівфабрикату

Технологія формування оздоблювальних покриттів на шкіряному напівфабрикаті з використанням пігментних концентратів на основі модифікованого монтмориленіту і аніонних барвників [3, 5, 34] використовувалась для виготовлення лицьових шкір для верху взуття. Модифікацію високодисперсного алюмосилікату – монтмориленіту (ММТ) концентрацією 100 г/л спочатку його переводили в Na-форму карбонатом натрію з витратою 6 % маси мінералу. У подальшому Na-ММТ обробляли основним сульфатом хрому $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$ (ОСХ) з

80

вмістом Cr_2O_3 25,6 %, основністю 33 % і сухим залишком 89,49 %. При цьому витрати ОСХ складали 10–12 % Cr_2O_3 маси мінералу. Отримана катіонна форма дисперсії модифікованого ММТ з рН 4,3–4,5.

Вибір сполук хрому для модифікації Na-ММТ обумовлений, насамперед, високим рівнем позитивного заряду, що забезпечує перезарядку поверхні частинок ММТ. Сполуки хрому (III) є ефективним комплексоутворювачем з поліядерними позитивно зарядженими гідроксокомплексами і в межах рН 3,6–6,9 забезпечують отримання катіонного ММТ. При цьому гідроксохромові катіони різного розміру забезпечують формування розвиненої турбостратної структури алюмосилікатних пакетів ММТ. Це підтверджується підвищенням питомої поверхні частинок хроммодифікованого (ХМ) ММТ у 2,7 рази [5].

При отриманні ефективних пігментних концентратів (ПК) для оздоблювання напівфабрикату проведений комплекс досліджень колоїдно-хімічної взаємодії аніонних барвників з ХМ ММТ [45]. Взаємодія барвників з ХМ ММТ катіонної форми відбувалась при температурі 40–45 °С і 100 % їх витратах маси мінералу до отримання стійких дисперсій з рН 5,8–6,0. Результати взаємодії аніонних барвників різних кольорів на ХМ ММТ методом паперової хроматографії наведені в таблиці 2.3. Якісна оцінка взаємодії барвників з ММТ полягала в нанесенні краплі їх суміші на фільтрувальний папір. Ефективність взаємодії визначали відсутністю забарвленого кільця навколо проби. Суміш барвника з ММТ отримували при суміщенні розчину концентрацією 20 г/л барвника і дисперсії ММТ такої ж концентрації.

**Таблиця 2.3 – Ефективність адсорбції барвників
на хроммодифікованому монтморилоніті**

№	Барвник	Молеку- лярна маса	Витрати барвника, % маси мінералу			
			25	50	75	100
1	Аніонний темно-зелений	863	–	–	–	+
2	Аніонний чорний	859	–	–	–	+
3	Аніонний синій	637	–	–	+	+
4	Аніонний жовтий	710	+	+	+	+
5	Барвалан синьо-чорний	836	+	+	+	+
6	Барвалан яскраво-червоний	794	+	+	+	+

Як видно з таблиці 2.3 ефективність взаємодії барвників з ММТ суттєво залежить від витрат барвника. При цьому найефективніша взаємодія спостерігається при використанні аніонних барвників темно-зеленого і чорного кольорів. Оскільки ефективність взаємодії барвників з ММТ залежить від знаку заряду його частинок, то суттєве значення має визначення впливу рН середовища при утворенні ХМ ММТ (таблиця 2.4).

**Таблиця 2.4 – Вплив рН на рівень ζ -потенціалу
хроммодифікованого монтморилоніту**

рН	ζ мВ	рН	ζ мВ
3,0	+1,5	5,4	+19,0
3,8	+2,0	6,2	+13,5
4,3	+4,5	7,0	–10,0
4,6	+10,3	8,5	–18,0

З наведених даних видно, що при збільшенні рН середовища процесу модифікації ММТ від 3,0 до 5,4 вище 7,0 ζ -потенціал має позитивний знак і підвищується до +19 мВ, а

потім зменшується і при рН 7,0 набуває негативного значення. Цей ефект може бути обумовлений специфічною надмолекулярною адсорбцією полімеризованих йонних форм сполук хрому (III) в розчині. Така особливість процесу адсорбції сприяє формуванню високорозвиненої катіонної поверхні ММТ. При цьому питома поверхня ХМ ММТ збільшується з 95 до 260 м²/г.

Дослідження адсорбції барвників на ХМ ММТ проводили додаванням до 20 % дисперсій мінералу, що містили однакові його наважки масою 0,1 г, по 100 мл розчинів барвника різної концентрації $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. величину адсорбції визначали на спектрофотометрі ULAB 102uv при 500 ± 10 нм. При цьому адсорбцію барвника на ХМ ММТ визначали в ммоль/г за формулою:

$$F = (C_0 - C_p) / 1000 \cdot H \cdot V_0,$$

де C_0 – початкова концентрація барвника;

C_p – концентрація барвника після взаємодії з ХМ ММТ;

H – наважка ММТ, перерахована на суху речовину, г;

V_0 – об'єм розчину барвника, л.

Результати взаємодії аніонного чорного барвника з ХМ ММТ залежно від рН середовища наведені на рисунку 2.2 [28]. При збільшенні рН середовища від 2,4 до 4,0 адсорбція знижується у 4,5 рази і в подальшому підвищується до 0,08 моль/г за рН 6,2. Потім після зниження адсорбції барвника на ХМ ММТ до ~0,02 моль/г практично залишається незмінною аж до рН 10.

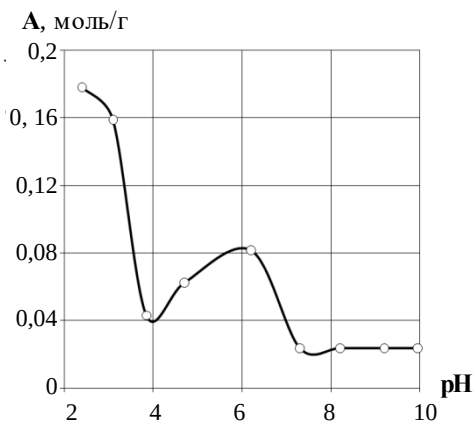
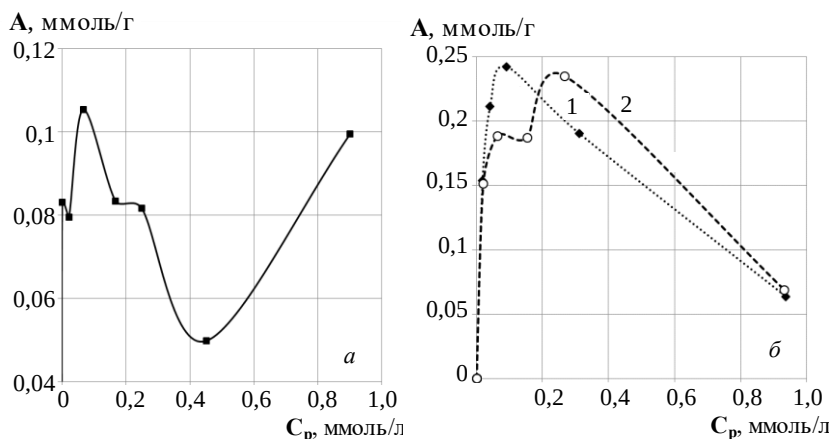


Рисунок 2.2 – Залежність адсорбції барвника на монтморилоніті від рН середовища

Отримані дані свідчать про максимальну адсорбцію аніонного чорного барвника на ХМ ММТ в межах рН 5,0–6,2. Висока адсорбція барвника при рН 2,4 може бути обумовлена суттєвим зменшенням активності функціональних груп $-\text{SO}_3\text{H}$ барвника, зниженням його розчинності та осадженням на поверхні ХМ ММТ. Стабілізація адсорбції барвника після рН 7,0 обумовлена зміною складу хромових комплексів і перезарядкою поверхні частинок ММТ з катіонної на аніонну модифікацію. Враховуючи максимальне позитивне значення ζ -потенціалу комплексів ХМ ММТ ефективно максимальне значення адсорбції барвника відбувається за рН середовища 5,0–6,2 при взаємодії з ХМ ММТ.

Результати дослідження адсорбції аніонних барвників на ХМ ММТ наведені на рисунку 2.3 [37]. З наведених даних видно, що максимальною адсорбцією характеризується барвник темно-зелений (рисунок 2.3б, крива 1), а найменшою – чорний



Примітка. Ізотерми адсорбції барвників: *a* - аніонний чорний;
б - аніонні темно-зелений і синій, відповідно криві 1 та 2.

Рисунок 2.3 – Залежність адсорбції аніонних барвників на
 монтморилоніті від їх концентрації

барвник (рисунок 2.3а). При цьому після досягнення темно-зеленим барвником концентрації 0,1 ммоль/г його адсорбція зменшується до концентрації 0,9 ммоль/л. В той час як адсорбція чорного барвника після досягнення мінімального значення зростає і становиться більшою порівняно з темно-зеленим барвником. Адсорбційна крива барвника синього кольору досягає максимального значення при концентрації 0,3 ммоль/л і при кінцевій концентрації адсорбція практично має таке ж значення як і темно-зелений барвник. Залежність адсорбції барвників від хімічного складу розчинника можна пояснити особливостями зміни структури розчинів барвників при збільшенні їх концентрації.

У випадку чорного барвника ефект міцелоутворення проявляється при нижчих його концентраціях. В результаті цього відбувається зниження адсорбції барвника до мінімуму в

щільних мікропорах сорбенту. Ефект зниження адсорбції темно-зеленого і синього барвників при підвищенні їх концентрації можна пояснити переважаючим міцелоутворенням. В той час як при концентрації аніонного чорного барвника вище 0,4 ммоль/л відбувається незворотна адсорбція цього барвника, що сприяє отриманню пігментного концентрату. У подальших дослідженнях використаний склад пігментних концентратів (ПК) [34], що наведений в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Склад пігментного концентрату

Інгредієнт	Мас. частка, %
Монтморилоніт	10,0
Карбонат натрію	0,6
ОСХ, в перерахунку на Cr_2O_3	1,0
Аніонний барвник	10,0
Вода	решта

Як видно з наведених даних, ПК включає вискодисперсний мінерал ММТ і аніонні барвники при масовому співвідношенні 1:1, карбонат натрію, основний сульфат хрому і воду. Фізико-хімічні властивості ПК з використанням аніонних барвників різного кольору наведені в таблиці 2.6.

**Таблиця 2.6 – Фізико-хімічні властивості
пігментних концентратів**

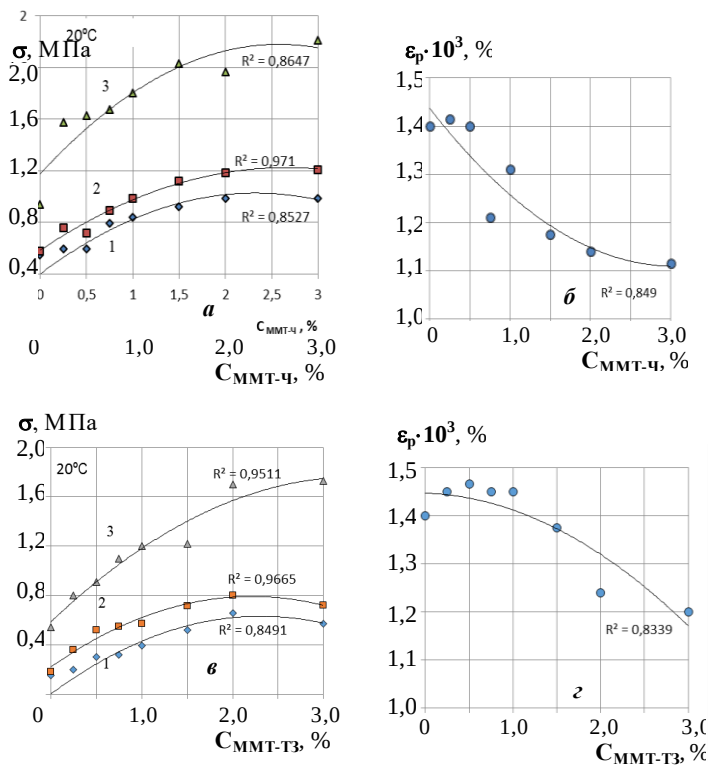
Показник	Пігментний концентрат		
	чорний	темно-зелений	синій
Сухий залишок, %	22,9	21,1	23,7
Покривність, г/м^2	12,0	14,0	16,0
pH	6,0	5,8	5,9
Стійкість до розшарування, діб	250 і більше		

Аналіз властивостей досліджених ПК свідчить про те, що максимальну покривну здатність має ПК синій, а мінімальну – чорний. При цьому ПК темно-зелений має мінімальний сухий залишок. За комплексом фізико-хімічних властивостей для формування оздоблювальних покриттів на шкіряному напів-фабрикаті найбільш ефективними можна вважати пігментні концентрати чорного і темно-зеленого кольорів.

У подальшому для встановлення фізико-хімічних властивостей оздоблювальних покриттів, як модельних систем, були сформовані полімер-мінеральні плівки на основі полімеру МБМ-3 та ПК чорного і темно-зеленого кольорів. Полімер-мінеральні плівки формували в тефлонових кюветах за температур 20, 40 і 60 °С відповідно протягом 48, 24 і 10 год. Фізико-механічні дослідження сформованих плівок проведені на розривній машині РМУ-5 при швидкості їх деформування 50 мм/хв. При цьому фіксували умовні модулі еластичності при 100 і 300 % деформуванні, межу міцності σ та розривне подовження ε_r , набухання плівок та водовимивні речовини в них визначали за методиками [17].

Вплив витрат ПК фізико-механічні властивості плівок наведені на рисунку 2.4 [38]. Як видно з наведених даних при збільшенні витрат ПК_ч спостерігається підвищення міцності плівок, що досягає двох раз. При цьому аналогічним чином змінюються модулі еластичності. Подібним чином змінюються фізико-механічні властивості полімер-мінеральних плівок при використанні ПК_{тз}, але їх міцність зростає більше ніж у три рази за витрати пігментного концентрату 2 %. Водночас підвищення витрат пігментних концентратів у межах 2–3 % проявляє зниження розривного подовження на 17–27 %. Для плівок темно-зеленого кольору при витратах ПК_{тз} 0,25–1,0 % маси полімеру цей показник підвищується на 3,0–3,5 %. У подальшому збільшення витрат цього ПК до 2 %

викликає зниження показника на 11,5 %. Максимальне зниження розривного подовження спостерігається при витратах ПК_ч 2–3 % маси полімеру.



Примітка. R^2 – коефіцієнт детермінації.

Рисунок 2.4 – Залежність фізико-механічних властивостей полімер-мінеральних плівок від вмісту пігментного концентрату

Отже, сформовані плівки на основі полімеру МБМ-3 і пігментних концентратів чорного і темно-зеленого кольорів характеризуються підвищенням міцності та модулів еластичності та зниженням розривного подовження в області витрат пігментних концентратів 2–3 % маси полімеру. Це може свід-

88

чити про підвищення ефективності взаємодії пігментних концентратів з полімером.

Формування плівок чорного кольору за температур 40 і 60 °С порівняно з температурою 20 °С сприяє підвищенню їх міцності відповідно на 24 і 40 % (рисунок 2.5). При цьому максимальний

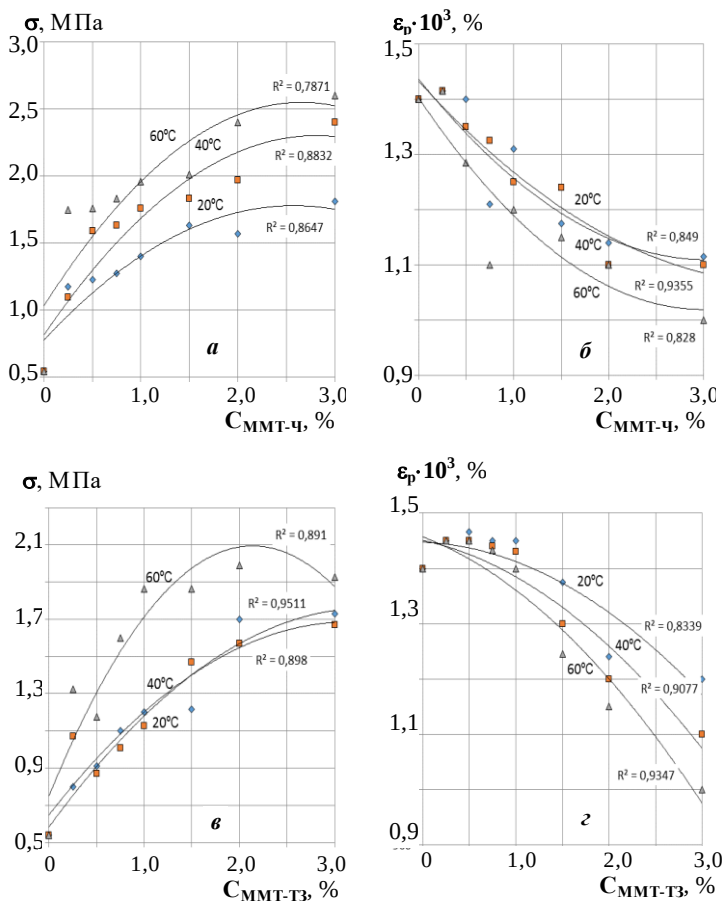


Рисунок 2.5 – Залежність фізико-механічних властивостей полімер-мінеральних плівок від вмісту пігментного концентрату і температури їх формування

ефект спостерігається для плівок чорного кольору, міцність яких підвищується на 48 % за температури формування 60 °С та витрат ПК 2–3 % маси полімеру. Міцність плівок темно-зеленого кольору змінюється аналогічним чином, але максимум проявляється у двічі нижчому підвищенні міцності. Водночас спостерігається зниження деформаційної здатності отриманих полімер-мінеральних плівок.

Отже, підвищення температури формування полімер-мінеральних плівок сприяє більш активній взаємодії натрій-монтморилоніту, модифікованого основним сульфатом хрому, з аніонними барвниками чорного і темно-зеленого кольорів. При цьому підвищується міцність полімер-мінеральних плівок та знижується їх деформаційна здатність. Водночас цей ефект сильніше виражений у випадку плівок чорного кольору.

Для підтвердження взаємодій пігментних концентратів чорного і темно-зеленого кольорів з полімером оцінено стійкість полімерних плівок при набуханні та наявність водовимивних сполук [2, 38]. Набухання плівок чорного кольору при витратах ПК в межах 0,25–3,0 % збільшується через 2 год до 59,5 %, а через добу – до 136,5 % (таблиця 2.7). В той час як плівки темно-зеленого кольору характеризуються підвищенням ступеня набухання відповідно до 36,9 і 123,3 %. Разом з тим, маса вимовних речовин в плівках чорного кольору є в 1,8 рази більшою порівняно з плівками темно-зеленого кольору. Ці дані корелюють з ступенем набухання полімер-мінеральних плівок. Це також може свідчити про менший ступінь структурування плівок чорного кольору.

Таблиця 2.7 – Показники набухання полімер-мінеральних плівок

ПК	Витрати ММТ	Набухання, %, через год					Вимивні речовини, %
		0,5	1,0	1,5	2,0	24,0	
чорний	0,25	6,7	14,7	18,7	29,3	62,7	0,0
	0,5	13,8	19,1	29,3	37,9	76,6	0,0
	0,75	14,1	24,7	29,8	44,8	78,0	1,3
	1,0	15,3	26,1	30,0	47,5	82,5	2,1
	1,5	16,2	28,0	38,0	49,3	104,0	4,1
	2,0	18,1	35,6	56,7	58,5	123,3	9,3
	3,0	21,6	39,2	57,3	59,5	136,5	12,2
темно-зелений	0,25	2,9	4,8	11,8	20,6	52,9	0,0
	0,5	5,7	9,8	14,5	24,2	61,4	0,0
	0,75	10,3	19,6	26,6	29,7	70,3	1,5
	1,0	14,9	21,3	27,3	30,8	72,8	2,6
	1,5	15,1	24,3	28,4	32,1	85,4	3,2
	2,0	16,8	28,8	32,5	35,6	101,3	3,7
	3,0	17,8	21,9	33,1	36,9	123,3	6,8

Примітка. Витрати ММТ в складі ПК від маси сухого залишку полімеру

Отже, спостерігається складна залежність фізико-хімічних властивостей полімер-мінеральних плівок від умов взаємодії їх складових. При цьому суттєву роль може мати їх гідрофільність, пов'язана як з наявністю новоутворених структурних центрів, так і з видом вільних полярних груп. Зокрема це стосується як монтморилоніту, так і інших складових, що використані для його модифікації. Враховуючи комплекс фізико-

хімічних властивостей полімер-мінеральних плівок, характер їх зміни від складу композиції, умов взаємодії, для формування оздоблювальних покриттів на шкіряному напівфабрикаті в подальшому рекомендовані пігментні концентрати чорного і темно-зеленого кольорів.

Враховуючи стандартний склад оздоблювальної композиції для формування покриття на лицьових шкірах [16] розроблено наступну покривну композицію [34] (таблиці 2.8).

Таблиця 2.8 – Склад оздоблювальної покривної композиції

Інгредієнт	Вміст, мас. %
Пігментний концентрат	10,0
Плівкоутворювач	50,0
Казеїн (10 % розчин)	5,0
Воскова емульсія	3,0
Вода	32,0

За технологією наведеною в підрозділі 2.3 сформовано оздоблювальне покриття на лицьовому напівфабрикаті й визначені фізико-механічні властивості отриманої шкіри (таблиця 2.9). З наведених даних видно, що сформоване покриття з використанням ПК чорного і темно-зеленого кольорів характеризуються високими показниками адгезії до сухої і мокрої шкіри. При чому цей показник більший для шкіри чорного кольору в сухому стані, а в мокрому – навпаки.

**Таблиця 2.9 – Фізико-механічні властивості
оздоблювального покриття на шкірі**

Показник	Пігментний концентрат		
	чорний	темно-зелений	синій
Товщина покривної плівки, г/м ²	25,7	23,5	26,7
Адгезія, Н/м, в стані сухому	490	460	430
– мокрому	220	240	200
Стійкість до багаторазових вигинів, бали	5	5	5
Стійкість до мокрого тертя, оберти	560	890	550

Стійкість покриття до мокрого тертя шкіри темно-зеленого кольору коригує з адгезією до шкіри у мокрому стані та переважає шкіри чорного кольору в 1,6 рази. За органолептичними показниками отримані шкіри характеризуються лицьовою поверхнею з високими показниками об'ємності мережівки, зернистості та грифу. За комплексом якісних показників отримані шкіри чорного і темно-зеленого кольорів відповідають стандарту [22].

2.3.3 Оздоблювання напівфабрикату з використанням поліуретанів

Враховуючи специфічний комплекс фізико-хімічних властивостей поліуретанових полімерів залежно від їх хімічного складу, цей вид полімерів широко використовується в технологіях виробництва матеріалів різного призначення. Зокрема, в шкіряній промисловості поліуретани на основі етерів і естерів сумісно з акриловими полімерами використовуються на різних

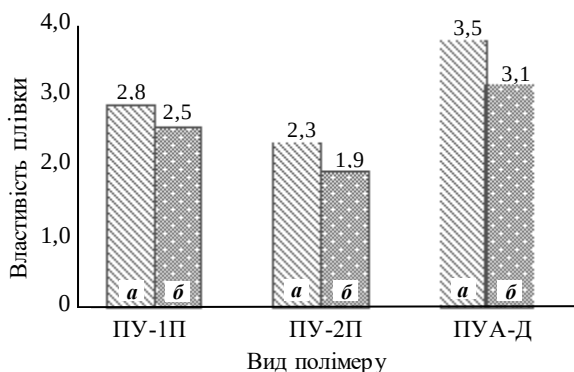
стадіях формування шкіряних матеріалів широкого асортименту. Так, в технології виготовлення еластичних шкір для оздоблювання напівфабрикату застосовують поліуретанові композиції різного складу [14, 19, 20, 23]. Обґрунтований вибір поліуретанових систем відбувається на основі аналізу залежностей фізико-хімічних властивостей плівок від їх складу. Монолітні плівки ПУ-1, ПУ-2, ППЕ-201 і РЗК-1 формували з розчинів в органічних розчинниках. Плівки ПУА-Д сформовані з водно-органічної дисперсії. Мікропористі ПУ-1П і ПУ-2П – з розчинів поліуретанів методом конденсаційного структуроутворення в парах води. Фізико-механічні властивості отриманих плівок наведені в таблиці 2.10.

**Таблиця 2.10 – Фізико-механічні властивості
поліуретанових плівок**

Показник	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-1П	ПУ-2П	ПУА-Д	ППЕ-201	РЗК-1
σ_{100} , МПа	8,6	6,5	1,9	2,1	1,6	6,5	18,0
σ_p , МПа	36,5	60,0	6,50	11,8	22,0	68,0	29,0
ε_p , %	580	550	450	390	820	530,0	165,0

Поліуретанові монолітні плівки товщиною 100–150 мкм характеризувались порівняно з мікропористими товщиною 200–250 мкм більш високими значеннями межі міцності σ_p , модуля еластичності σ_{100} і розривного подовження ε_p . Винятком були плівки РЗК-1, що відрізнялись від інших найменшим показник ε_p . При цьому поліуретанакрилові плівки ПУА-Д за міцністю займали проміжне положення і мали нижчий модуль еластичності та вище розривне подовження щодо всіх отриманих плівок. Водночас поліуретанакрилові плівки, отри-

мані з водної дисперсії, за паропроникністю та сорбцією парів води мали вищі значеннями цих показників (рисунок 2.6), особливо порівняно з ПУ-2П і переважали їх відповідно на 52,0 та 63,0 %. Це можна пояснити особливостями мікропористої структури та гідрофільності поверхні мікрокапілярів поліуретанакрилових плівок при їх взаємодії з водою.



Примітка. Позначення: а – паропроникність, мг/(см²·год); б – сорбція парів води, %.

Рисунок 2.6 – Залежність фізико-хімічних властивостей плівок від виду полімеру

Аналіз отриманих результатів свідчить про суттєву залежність фізико-хімічних властивостей модельних систем полімерів від хімічного складу та методів їх формування. Враховуючи комплекс фізико-механічних і гігієнічних властивостей полімерних композицій відповідного хімічного складу, вони можуть бути рекомендовані для ефективного проведення процесів оздоблювання напівфабрикату. Оскільки акрилові емульсії широко використовуються при оздоблюванні напівфабрикату, значний практичний інтерес мала модифікація вихідної емуль-

сії МБМ-3 (АВ) алкілкарбоксиетанолами́нами, що мають високу пластифікаційну здатність [8]. Фізико-хімічні властивості поліакрилових плівок, отриманих з емульсії МБМ-3 модифікованої АКЕА (АМ) наведені в таблиці 2.11.

Таблиця 2.11 – **Фізико-хімічні властивості**
поліакрилових плівок

Показник	Акрилова емульсія	
	АВ	АМ
Модуль еластичності σ_{100} , МПа	0,9	0,5
Межа міцності при розриванні σ_p , МПа	2,8	3,3
Подовження при розриванні ε_p , %	1280	1540
Температура склування T_c , °C	-8,0	-23,5

Модифікація поліакрилової емульсії МБМ-3 АКЕА дає можливість знизити температуру склування отриманого полімеру АМ у три рази. При цьому відбувається підвищення міцності та розривного подовження при зниженні модуля еластичності у 1,8 рази отриманих плівок. Враховуючи суттєве зниження T_c при досить високих значення фізико-механічних показників з плівок АМ модифіковані емульсії були використані в складі ґрунтуючих композицій для виготовлення шкіряних матеріалів хромового дублення різного призначення.

При оздоблюванні шкіряного напівфабрикату з високопористої сировини, зокрема шкір свиней, виникає проблема ефективної підготовки напівфабрикату до нанесення покриття. При цьому в процесі ґрунтування напівфабрикату відбувається вирівнювання його всмоктувальних властивостей нанесенням акрилового непігментованого ґрунту [14, 16] чи пігментованої

композиції ПУЛ. Грунти наносили на розпилювальному агрегаті Rotana фірми Svit (Чехія) при витраті 65 ± 5 г/м² за одне нанесення та швидкості транспортеру 0.2 м/с.

Після нанесення ґрунтуючої композиції напівфабрикат підсушували у конвективній сушарці до вмісту води 14–16 % і обробляли на гідропресі. Потім на підготовлену поверхню 2–4 рази наносили акриловий пігментований (АП) ґрунт густиною 1,07 г/см³. АП ґрунт наносився із витратою 70 ± 5 г/м² за один прохід з наступним підсушуванням та пресуванням на гідропресі. Таким же чином наносили ґрунтуючу композицію ПУЛ.

Для формування оздоблювального покриття використані поліуретанові полімери. Зокрема, високомолекулярний ПУ ППЕ-201 і поліуретанова композиція РЗК-1. Нанесення поліуретанового лаку на ґрунтовану поверхню напівфабрикату виконували на поливній машині за 1–3 проходи. При цьому витрати лаку складали 45 ± 5 г/м² на один прохід з подальшим підсушуванням нанесеного шару полімеру після кожного проходу [14]. Завершували процес формування оздоблювального покриття нітроцелюлозним закріпленням.

При визначенні адгезії отриманих ПУ покриттів [18] замість міткалю використано напівфабрикат свиней і відповідний покриттю полімер. Отримані зразки пресували протягом 20 хв під тиском 0,5 МПа і підсушували за температури 60 °С відповідно для полімерів ППЕ-201 і РЗК-1 протягом 0,25 і 1,0 год. Вплив умов нанесення оздоблювального покриття на його адгезію до поверхні напівфабрикату шкур свиней наведено у таблиці 2.12.

**Таблиця 2.12 – Адгезія лакового покриття
до ґрунтованого напівфабрикату**

Ґрунт		Адгезія, Н/м, при витратах ПУ, г/м ²					
назва	кількість нанесень та витрати, г/м ²	ППЕ-201			РЗК-1		
		45±5	2(45±5)	3(45±5)	45±5	2(45±5)	3(45±5)
АП	2(70±5)	1150	1100	750	880	810	720
ПУЛ		1100	1060	1000	970	930	800
АП	3(70±5)	1100	1000	700	920	840	630
ПУЛ		1190	1480	1000	1200	1400	980
АП	4(70±5)	1200	1250	1100	980	1200	700
ПУЛ		1200	1040	970	950	890	870

Отримані результати свідчать про те, що максимальна адгезія лакового покриття до ґрунтованого напівфабрикату шкур свиней досягається при трикратному нанесенні пігментованого ПУЛ і дворазового нанесення ПУ покриття. При цьому спостерігається когезійний характер руйнування міжфібрилярних зв'язків у напівфабрикаті. Такий характер взаємодії покривної плівки з ґрунтованим напівфабрикатом обумовлений ефективною взаємодією всіх компонентів реакційної системи. Підвищення витрат поліуретанового ґрунту призводить до зменшення адгезії. Цей ефект можливо пов'язаний зі зниженням концентрації активних груп колагену напівфабрикату внаслідок його взаємодії з ґрунтуючою композицією. Аналогічний ефект проявляється при підвищенні товщини поліуретанового покриття в результаті можливого збільшення концентрації дефектності та внутрішніх напружень у покритті.

Отже, оптимальні величини адгезії досягаються при трикратному або чотирикратному ґрунтуванні поверхні напівфабрикату шкір свиней відповідно пігментованою композицією поліуретану чи поліакрилату з наступним двократним нанесенням поліуретанового покриття.

Результати визначення фізико-хімічних властивостей отриманих лакових шкір на основі напівфабрикату шкір свиней наведені в таблиці 2.13. З одержаних даних видно, що фізико-механічні й гігієнічні властивості лакових шкір суттєво залежать як від хімічного складу ґрунтуючої композиції, так і покриття.

Таблиця 2.13 – Фізико-хімічні властивості лакових шкір

Показник	Тип ґрунту і покриття						
	немає	АП+ПУ	ШПЕ-201	ПУЛ+ПУ	ПЕ-201	АП+ПУ	РЗК-1
Межа міцності, МПа	14,0	16,4	18,7	18,3	19,5	18,0	
Подовження при розриванні, %	54,0	59,0	57,0	56,0	54,0	57,0	
Адгезія, Н/м, до шкіри сухої	–	950	1150	930	1100	670	
– мокрої	–	320	360	300	420	270	
Стійкість до згинання, тис. циклів	–	78	100	46	67	58	
– мокрого тертя, оберти	–	220	220	270	280	210	
Гігроскопічність, %	9,1	6,1	6,6	6,3	6,8	6,5	
Сорбційна ємність, мг/г	10,3	8,3	8,7	8,5	8,9	8,2	

Лакові шкіри отримані з використанням акрилової ґрунтуючої композиції характеризуються підвищеною міцністю порівняно з напівфабрикатом хромового дублення. При цьому цей показник збільшується на 14,0 % порівняно з ґрунтуванням акриловою композицією. Водночас максимальна міцність

лакових шкір досягається при використанні поліуретанового покриття РЗК-1.

Найбільшу стійкість до багаторазового деформування проявляють шкіри ґрунтовані композицією ПУЛ з ППЕ-покриттям, що обумовлено високими еластичними властивостями плівки. Зниження стійкості до знакозмінних деформацій можна пояснити утворенням більшої кількості міжмолекулярних хімічних зв'язків. Таке покриття проявляє вищу стійкість до тертя у мокрому стані.

За гігроскопічністю і сорбційною ємністю лакові шкіри з поліуретановим латексним ґрунтуванням дещо перевищують шкіри ґрунтовані акриловою композицією та отримані за промисловою технологією. Це можна пояснити глибшою дифузією непігментованого ґрунту в структуру напівфабрикату при ґрунтуванні акриловою композицією. Адгезія поліуретанового покриття до напівфабрикату ґрунтованого ПУ латексом порівняно з покриттям, нанесеним на поверхню напівфабрикату, ґрунтованого акриловою композицією, підвищується до 20 %. Порівняно з промисловими зразками адгезія покриття до напівфабрикату в сухому стані є вищою на 64–71 % і в меншій мірі знижується до шкіри у мокрому стані.

Отже, за комплексом фізико-хімічних властивостей отримані лакові шкіри з напівфабрикату шкір свиней перевищують зразки промислової технології. Особливо це стосується властивостей покриттів на шкірах у мокрому стані.

Встановлений комплекс фізико-хімічних властивостей поліуретанакрилових плівок послужив основою для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті ВРХ. Полімерні покриття сформовані на хромовому напівфабрикаті ялівки

середньої свідчать про суттєві переваги ПУ-покриттів перед поліакриловими за фізико-механічними властивостями (таблиця 2.14).

Таблиця 2.14 – Фізико-хімічні властивості покриття на шкірі

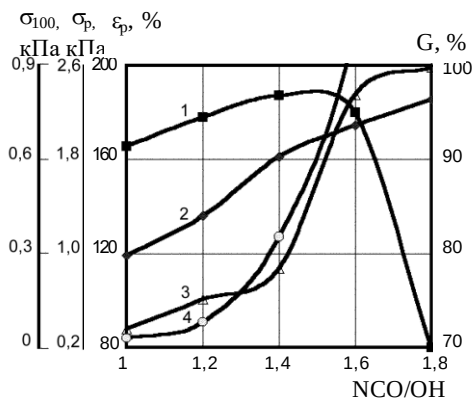
Показник	Покриття на основі		
	АМ	ПУ-2П	ПУА-Д
Опір вигинанню, тис. циклів	28,5	>500	>500
Адгезія покриття, Н/м, до шкіри сухої мокрої	460	1550	1200
	235	1040	950
Стійкість до мокрого тертя, оберти	260	5600	1300
Паропроникність шкіри, мг/(см ² ·год)	2,1	1,5	2,9
Повітропроникність шкіри, см ³ /(см ² ·год)	72	37	83

Як видно з отриманих результатів поліуретанове покриття на шкірі хромового дублення характеризується високими показниками стійкості до тертя у мокрому стані, опору знакомінним навантаженням та адгезії. Це свідчить про подальше формування капілярно-пористої структури напівфабрикату під впливом композиції поліуретану, що дифундує в його пори і утворює міцні адгезійні зв'язки покриття з шкіряним напівфабрикатом. Така взаємодія особливо важлива для оздоблювання маломіцного напівфабрикату. Про це свідчать зміни комплексу фізико-механічних показників шкіри, залежно від складу покриття. Зокрема, покриття на основі поліуретанів порівняно з поліакрилатним АМ має підвищені показники опору вигинанню та адгезії до мокрої шкіри відповідно в 17,5–21,5 і 4,0–4,4 рази. При цьому гігієнічні показники шкіри з покриттям ПУА-Д мають найвищі значення, а з покриттям ПУ-2П найнижчі. Слід зауважити, що наявність вологи у волок-

нистій структурі шкіри сприяє формуванню покриття вищої пористості при використанні поліуретанакрилової дисперсії. Нижчі значення паро проникності шкіри з покриттям ПУ-2П порівняно з плівками є наслідком високої адгезії поліуретану до колагенвмісної основи напівфабрикату та деякого ущільнення покриття при пресуванні шкіри.

Отже, отримані результати указують на перевагу поліуретанакрилових покриттів перед поліакриловими на напівфабрикаті ВРХ та дозволяють регулювати їх структуру і властивості у широких межах зміною хімічного складу та умов формування покриття. При цьому поліуретанакрилові дисперсії дають можливість наносити оздоблювальне покриття на шкіряний напівфабрикат з комплексом необхідних фізико-механічних і гігієнічних властивостей.

Для оздоблювання хутрового напівфабрикату використані поліуретанові реакційноздатні композиції (РЗК-2) на основі поліестеру ПДА-800 і поліізоціанату ТТ-75 при різному співвідношенні NCO/OH груп в межах 1,0/1,0–1,8/1,0. Для визначення комплексу оптимальних властивостей поліуретанової композиції досліджено вплив співвідношення NCO/OH груп в РЗК-2 на фізико-хімічні властивості плівок (рисунк 2.7). Плівки формували з 30 % розчину РЗК-2 в метилетилкетоні за температури 62 ± 2 °С протягом 8 год. Фізико-хімічні властивості отриманих плівок включали: напруження при 100 %-му подовженні σ_{100} , межу міцності при розриванні σ_r , розривне подовження ε_r та гелъфракцію G.



Примітка. Позначення: 1 – ϵ_p , 2 – G , 3 – σ_{100} , 4 – σ_p .

Рисунок 2.7 – Залежність фізико-хімічних властивостей плівок від співвідношення NCO/OH полімеру

З наведених даних видно, що з підвищенням співвідношення в РЗК-2 груп NCO/OH всі фізико-механічні показники і гельфракція зростають, однак ϵ_p після співвідношення груп NCO/OH 1,5/1,0 різко зменшується. Особливо проявляється значення співвідношення груп NCO/OH більше за 1,4 для σ_{100} і σ_p , що свідчить про ефективну взаємодію інгредієнтів композиції РЗК-2 та високий ступінь структурування отриманих плівок. Отже, за комплексом фізико-хімічних показників співвідношення груп NCO/OH є оптимальним в межах 1,4–1,6/1,0 для отримання ефективних поліуретанових покриттів на шкірній тканині хутового напівфабрикату.

Поліуретанові покриття формували на шкірній тканині шубної овчини після фізико-механічного оброблення її поверхні сухим шліфуванням, знепилюванням та сортування. Перед нанесенням поліуретанової композиції на шкірну тканину овчини проводили її ґрунтування з використанням композиції

бутадієнового карбоксилатного каучуку БК-6 з 8 %-м водним розчином пігменту нігрозину в співвідношенні 9/1 [13]. Далі нанесений ґрунт підсушували за температури 50–55 °С протягом однієї години і пресували під тиском ($2 \pm 0,5$) кПа та температурі 75–80 °С протягом 10 с. На підготовлену поверхню шкірної тканини шубної овчини наносили поліуретанову композицію зі співвідношенням NCO/OH 1,5/1,0 у виді 30 % розчину з вмістом одного відсотка нігрозину в кількості 125 см³/м². Після видалення основної маси розчинника при 20–30 °С овчини з нанесеним покриттям сушили за температури 50–55 °С протягом 6–8 год. Паралельно з поліуретановим покриттям на овчині шубній формували латексне покриття з використанням каучуку БК-6 і наїритного каучуку ЛМАК ДХБ.

Результати визначених за методиками [18] фізико-хімічних властивостей отриманих покриттів наведені в таблиці 2.15. Як видно з таблиці поліуретанове покриття порівняно з латексним має вищі фізико-хімічні властивості, крім паропроникності. Водночас поліуретанове покриття характеризується особливо високими показниками опору до нафтопродуктів. Разом з тим таке покриття має високу щільність структури та певну гідрофільність. Отримане співвідношення водопромокання і паропроникності свідчить про особливості дифузії парів води через пористу структуру овчини і вклад гідрофільності полімер-колагенової структури.

Поліуретанове покриття шкірної тканини шубної овчини за такою важливою характеристикою як адгезія також переважає латексне (таблиця 2.16). Особливо це виявляється в 35,0–47,0 кратній його стійкості до тертя та знакозмінних навантажень.

Таблиця 2.15 – Фізико-хімічні властивості покриття шубної овчини

Показник	Покриття	
	поліурета -нове	латексне
Товщина покриття, г/м ²	63	59
Маслостійкість, %, одностороння	2,6	7,8
двостороння	61,2	97,6
Бензостійкість, %, одностороння	8,7	39,8
двостороння	97,0	129,8
Динамічне водопромокання, тис. циклів	18,0	11,0
Паропроникність відносна, %	25,3	32,0
– абсолютна, мг/см ² ·год	1,5	1,8

Таблиця 2.16 – Фізико-механічні властивості покриття шубної овчини

Показник	Покриття	
	поліуретанове	латексне
Адгезія до шкірної тканини, Н/см, сухої мокрої	15,5	8,7
	10,4	1,5
Стійкість до тертя, оберти, сухого мокрого	6250	180
	5600	120
Стійкість до згинання, тис. циклів	>500	190

Отже, за комплексом фізико-хімічних властивостей поліуретанові реакційноздатні композиції є перспективними для формування покриття на шубних овчинах, виробі з яких ефективно можуть використовуватись в екстремальних умовах зовнішнього середовища.

2.3.4 Оздоблювання напівфабрикату з використанням шкіряного порошку

Під час розроблення ефективних оздоблювальних покриттів натуральних шкір для верху взуття, галантерейних та інших видів перспективним є використання пігментних концентратів на основі шкіряного порошку фарбованого (ШПФ) [27]. Порошок ШПФ як вторинний ресурс шкіряного виробництва утворюється в оздоблювальних цехах при шліфуванні хромового напівфабрикату після фарбування. Використаний ШПФ різних кольорів включав, мас. %: голинну речовину 59,0–70,0; зв'язані барвники 6,0–12,0; мінеральні речовини 4,0–9,0 та ін. В склад пігментного концентрату, крім ШПФ, входили: захисний колоїд – ПВС, пластифікатор-диспергатор – АКЕА і вода.

Пігментний концентрат готували послідовним змішуванням інгредієнтів, що входять до його складу: до ШП додавали ПВС, АКЕА і ретельно перетирали при додаванні води до отримання пастоподібної маси. Властивості ПК визначали за стандартними методиками [18] із встановленням покривної здатності ПК та покривної композиції, яку готували шляхом змішування ПК і акрилової емульсії МБМ-3 у співвідношенні 15:85. Плівки з покривної композиції отримували на тефлонових формах за стандартною методикою товщиною 100 ± 10 мкм, їх формування проводили при температурі 20 ± 1 °С з наступним 3 год термообробленням за температури 60 ± 1 °С.

Попередніми експериментами [29, 30] встановлені інтервали зміни вмісту зазначених інгредієнтів для отримання ПК (таблиця 2.17).

Таблиця 2.17 – Склад пігментного концентрату

Інгредієнт	Вміст, мас. %
Шкіряний порошок	10 – 20
Полівініловий спирт (10 %-ий)	5 – 10
АКЕА	1 – 5
Вода	решта

При оптимізації складу пігментного концентрату для отримання ефективної оздоблювальної композиції шкіряного напівфабрикату проведено математичне моделювання властивостей ПК [11]. При цьому в подальшому для оптимізації його складу було використано відповідно метод відношення концентрацій інгредієнтів та функцію бажаності Харінгтону. За фактори оптимізації прийняли концентрації інгредієнтів ПК, мас. %: ШП (x_1), АКЕА (x_2), ПВС (x_3) і вода (x_4). Оскільки в ПК об'єм води суттєво перевищує інші інгредієнти, то доцільно було для моделювання його властивостей скористатись відношенням концентрацій кожного з інгредієнтів до концентрації води. За критерії пошуку оптимального складу ПК прийняті фізико-механічні властивості сформованих плівок та покривних композицій на основі полімеру МБМ-3 із вмістом ПК 15 %. Зокрема, це були наступні показники: y_1 – модуль еластичності при 100 % подовженні, МПа; y_2 – межа міцності, МПа; y_3 – подовження при розриві, %; y_4 – покривна здатність композиції, г/м².

Для моделювання властивостей k -інгредієнтної суміші $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$,

$$\text{де} \quad \sum_{i=1}^k x_i = 1, \quad (2.1)$$

використана модель, що передбачає використання концентрацій інгредієнтів по відношенню до води:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{k-1} b_i \frac{x_i}{x_k} + \sum_{1 \leq i < j \leq k-1}^{k-1} b_{ij} \frac{x_i x_j}{x_k^2} + \dots \quad (2.2)$$

У симплексному просторі

$$0 = g_i \leq x_i \leq h_i = 1, \quad (2.3)$$

межі експерименту $[g_i; h_i]$ можна навести у виді наступної залежності: $x_i^{(0)} \mp p_{x_i}$, де $x_i^{(0)} = \frac{1}{2}(g_i + h_i)$ і $p_{x_i} = \frac{1}{2}(h_i - g_i)$ відповідно центр плану й інтервал варіювання за змінною x_i . Зручнішими межами експерименту в даній задачі є наступні: $x_i^{(0)} \mp x_i^{(0)} p_{x_i}^{\%}$, де $p_{x_i}^{\%}$ – відсотковий частка p_{x_i} у складовій центру плану $x_i^{(0)}$.

Для планування таких експериментів у симплексному просторі є сенс зводити останні до стандартних планів 1-го порядку ПФЕ 2^{k-1} , оскільки вони є оптимальними за багатьма критеріями. При цьому може бути використано наступне лінійне перетворення в δ -координатах:

$$\delta_i = \frac{z_i - z_i^{(0)}}{p_{z_i}} = \frac{\frac{x_i}{x_k} - \left(\frac{x_i}{x_k}\right)^0}{p_{z_i}} \quad (i = 1, 2, \dots, k-1)$$

де $z_i = x_i / x_k$ – відношення, що використане як нова змінна для побудови факторних планів різного типу; $z_i^{(0)} = x_i^{(0)} / x_k^{(0)} = (x_i / x_k)^{(0)}$ – відносний вміст i -го та k -го інгредієнтів у вихідній точці плану $(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_k^{(0)})$; p_{z_i} – інтервал варіювання нової змінної z_i .

Тоді модель у δ -координатах з допустимою областю значень в інтервалі $[-1; +1]$ прийме вид:

$$\hat{y} = \tilde{b}_0 + \sum_{i=1}^{k-1} \tilde{b}_i \delta_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k-1}^{k-1} \tilde{b}_{ij} \delta_i \delta_j + \dots \quad (2.4)$$

Перехід u -ї точки із δ -координат у x -координати здійснено через проміжні z -координати за формулами:

$$z_i^{(u)} = z_i^{(0)} + \delta_i^{(u)} p_{z_i} \quad (i = 1, 2, \dots, k-1) \quad (2.5)$$

$$\begin{cases} x_i^{(u)} / x_k^{(u)} = z_i^{(u)}, & (i = 1, 2, \dots, k-1) \\ x_1^{(u)} + x_2^{(u)} + \dots + x_k^{(u)} = 1. \end{cases} \quad (2.6)$$

При цьому задача склад-властивість технологічно має незмінні обмеження на інгредієнти $0 \leq g_i \leq x_i \leq h_i \leq 1$. Тому для одержання x -плану у відношеннях з обмеженнями на інгредієнти з δ -плану в інтервалі ± 1 його синтезують із критерію оптимальності x -плану (2.7) за змінними $p_{z_1}, p_{z_2}, \dots, p_{z_{k-1}}$:

$$R_{\max} = \sum_{1 \leq i < j \leq n}^n R_{\bar{x}^{(i)} \bar{x}^{(j)}}(p_{z_1}, p_{z_2}, \dots, p_{z_{k-1}}) \quad (2.7)$$

при обмеженнях $g_i \leq x_i^{(u)} \leq h_i, (i = 1, 2, \dots, k; u = 1, 2, \dots, n)$;

де $R_{\bar{x}^{(i)} \bar{x}^{(j)}} = \sqrt{(x_1^{(j)} - x_1^{(i)})^2 + (x_2^{(j)} - x_2^{(i)})^2 + \dots + (x_k^{(j)} - x_k^{(i)})^2}$ ($i, j = 1, 2, \dots, n; i < j$) – відстань між будь-якою i -ою та j -ою точками плану;
 n – кількість точок плану.

Для оптимізації складу пігментного концентрату з v фізико-хімічними показниками, використана узагальнена функція бажаності Харінгтону:

$$D = \sqrt[v]{d_1 d_2 \dots d_v}, \quad (2.8)$$

де d_i ($i = 1, 2, \dots, v$) – часткові функції бажаності i -тих показників y_i , що приймають значення з інтервалу $[0; 1]$ і визначаються за залежністю:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)] \quad (2.9)$$

де y'_i – безрозмірні значення показників y_i , що визначаються за лінійними залежностями:

$$y'_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i \quad (2.10)$$

Коефіцієнти $b_0^{(i)}, b_1^{(i)}$ залежностей (2.10) визначають із систем рівнянь:

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

де $y_i^{\text{гірше}}, y_i^{\text{краще}}$ – відповідно найгірші та найкращі значення критерію якості y_i , які встановлюються експериментатором і з технологічних причин в подальшому їх неможливо зменшити чи збільшити; значення безрозмірного критерію якості $y_i^{\text{гірше}}, y_i^{\text{краще}}$ встановлюються на підставі (2.10) за формулами:

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

де $d_{\text{гірше}}$ і $d_{\text{краще}}$ – гірше і краще значення часткових функцій бажаності на практиці приймають відповідно 0,2 і 0,8. При цьому максимум функції бажаності D за формулою (2.8) відповідає оптимальному складу $\bar{x}^{\text{opt}}$ з найкращим компромісним значенням показників якості y_i ($i = 1, 2, \dots, m$).

На підставі (2.2) при $k = 4$, модель неповного другого порядку (в позначеннях ПФЕ) приймає вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 \frac{x_1}{x_4} + b_2 \frac{x_2}{x_4} + b_3 \frac{x_3}{x_4} + b_{12} \frac{x_1 x_2}{x_4^2} + b_{13} \frac{x_1 x_3}{x_4^2} + b_{23} \frac{x_2 x_3}{x_4^2} \quad (2.11)$$

чи в δ -змінних:

$$\hat{y} = \tilde{b}_0 + \tilde{b}_1 \delta_1 + \tilde{b}_2 \delta_2 + \tilde{b}_3 \delta_3 + \tilde{b}_{12} \delta_1 \delta_2 + \tilde{b}_{13} \delta_1 \delta_3 + \tilde{b}_{23} \delta_2 \delta_3.$$

Відповідно до технологічних обмежень встановлено область експерименту $g_i \leq x_i \leq h_i$ ($i = 1, 2, \dots, 4$) – таблиця 2.18.

Таблиця 2.18 – Параметри ділянки експерименту в позначеннях методу “у відношеннях концентрацій”

Інгредієнт	$x_i^{(0)}$	$p_{x_i}^{\%}$	g_i	h_i
x_1	0.125	60	0.05	0.2
x_2	0.04	75	0.01	0.07
x_3	0.08	62.5	0.03	0.13
x_4	0.6	50	0.3	0.9

Для отримання коефіцієнтів моделі (2.11) за (2.5) в обмеженій ділянці симплексу був синтезований план (таблиця 2.19), що характеризується даними таблиці 2.20.

Таблиця 2.19 – План експерименту в δ , z -, та x -координатах

Дослід	План в координатах										Результат
	δ_1	δ_2	δ_3	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	x_4	
1	+1	+1	+1	0.283	0.091	0.175	0.183	0.059	0.113	0.646	y_1
2	-1	+1	+1	0.133	0.091	0.175	0.095	0.065	0.125	0.715	y_2
3	+1	-1	+1	0.283	0.043	0.175	0.189	0.028	0.117	0.662	y_3
4	-1	-1	+1	0.133	0.047	0.173	0.099	0.032	0.130	0.740	y_4
5	+1	+1	-1	0.283	0.091	0.091	0.193	0.062	0.062	0.683	y_5
6	-1	+1	-1	0.133	0.091	0.091	0.101	0.069	0.067	0.760	y_6
7	+1	-1	-1	0.283	0.043	0.091	0.200	0.030	0.064	0.706	y_7
8	-1	-1	-1	0.133	0.043	0.091	0.105	0.034	0.072	0.789	y_8
ЦП	0	0	0	0.209	0.067	0.134	0.148	0.048	0.095	0.710	y_0

Примітка. Позначення ЦП – центр плану експерименту.

Таблиця 2.20 – Зв'язки між змінними δ та x_i

Змінна	$z_i^{(0)}$	Оптимальні p_{z_i} інтервали
z_1	0.2083	0.075
z_2	0.0667	0.024
z_3	0.1333	0.042

Критерій оптимальності плану $R_{\max} = 2.863381$

Результати реалізації плану експерименту таблиці 2.19 наведені в таблиці 2.21.

Таблиця 2.20 – Результати експерименту

Результат	Дослід							
	1	2	3	4	5	6	7	8
y_1	2.84	2.49	3.76	1.79	2.78	2.41	3.92	1.90
y_2	4.32	4.66	5.14	3.71	4.22	4.77	5.22	4.04
y_3	485	528	295	798	494	503	262	766
y_4	28.7	30.8	25.8	33.4	28.2	30.4	23.8	31.7

Після оброблення експериментальних даних на ЕОМ отримано наступні нелінійні моделі у виді (2.4):

$$\hat{y}_1 = 2.73625 + 0.5887499\delta_1 - 0.10625\delta_2 - 1.624994 \cdot 10^{-2}\delta_3 - 0.40875\delta_4\delta_2 - 8.750036 \cdot 10^{-2}\delta_1\delta_3 + 5.125003 \cdot 10^{-2}\delta_2\delta_3;$$

$$\hat{y}_2 = 4.51 + 0.215\delta_1 - 0.0175\delta_2 - 5.25 \cdot 10^{-2}\delta_3 - 0.4374999\delta_1\delta_2 + 5.75 \cdot 10^{-2}\delta_1\delta_3 + 4.999989 \cdot 10^{-2}\delta_2\delta_3;$$

$$\hat{y}_3 = 516.375 - 132.375\delta_1 - 13.875\delta_2 + 10.125\delta_3 + 119.375\delta_1\delta_2 - 4.125\delta_1\delta_3 - 6.125\delta_2\delta_3;$$

$$\hat{y}_4 = 29.1 - 2.475\delta_1 + 0.425\delta_2 + 0.5749998\delta_3 + 1.4\delta_1\delta_2 + 4.999995 \cdot 10^{-2}\delta_1\delta_3 - 0.35\delta_2\delta_3.$$

Адекватність математичних моделей перевірена за F -критерієм Фішера з постановкою трьох паралельних дослідів у центрі плану (таблиця 2.22).

Таблиця 2.22 – Значення залежної змінної y у центрі плану $\bar{x}^{(0)} = (0.1480; 0.0475; 0.0948; 0.7098)$

	y_1			y_2			y_3			y_4		
$\bar{x}^{(0)}$	2.75	2.73	2.74	4.53	4.56	4.5	525	518	511	28.7	29.2	29.7

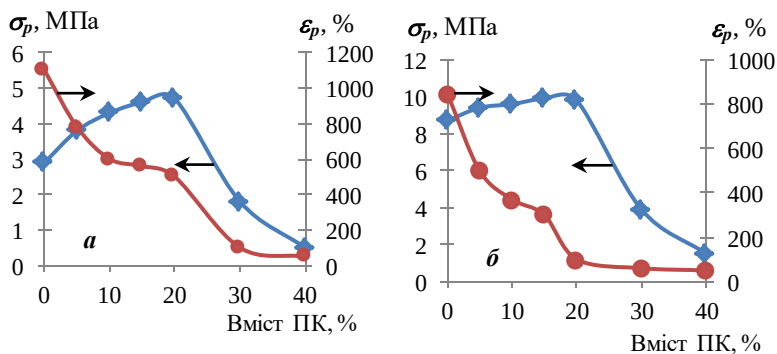
На основі отриманих математичних залежностей проведено багатокритеріальний пошук оптимального складу пігменту

тного концентрату за допомогою узагальненої функції бажаності (2.8). При цьому її складено за отриманими математичними залежностями в δ -координатах (2.5) та відповідними обмеженнями на вихідні змінні – найгіршого і найкращого їх значень: $y_1 - 2.3$ і 2.8 , $y_2 - 4.2$ і 6.0 , $y_3 - 500$ і 600 , $y_4 - 33$ і 27 . За методом сканування з кроком 0.01 отримали оптимальний склад пігментного концентрату в δ -координатах: $\delta_1 = -0.19$, $\delta_2 = -1.0$, $\delta_3 = -1.0$. Після приведення їх до відносного складу вихідних інгредієнтів за (2.5) і (2.6), отримано наступний склад пігментного концентрату, мас. часток: $x_1 = 0.1458$, $x_2 = 0.0324$, $x_3 = 0.0690$, $x_4 = 0.7528$. Це відповідає наступному співвідношенню інгредієнтів у пігментному концентраті – $15 : 3 : 7 : 75$. Водночас вихідні його змінні мають наступні значення: $y_1 = 2.71$, МПа, $y_2 = 4.51$, МПа, $y_3 = 562$, %, $y_4 = 29.3$, г/м² при функції бажаності $D = 0.547093$.

Отже, в результаті проведених досліджень отримано оптимальний склад пігментного концентрату для покривного оздоблювання шкіряного напівфабрикату. При цьому пігментний концентрат включає, мас. %: шкіряний порошок $14,58$, алкілкарбоксиетаноламіни природних нафтових газової фракції або синтетичних жирних кислот фракції C_{7-9} $3,24$, полівініловий спирт (10 %-ий) $6,9$ та воду $75,28$. Отримане співвідношення інгредієнтів пігментного концентрату не тільки прогнозує екстремальні значення фізико-хімічних показників покривної композиції, а й передбачає технологічну простоту та зручність її приготування.

Оптимізований склад пігментного концентрату був використаний для оптимізації складу оздоблювальної композиції при формуванні покриття на спилку з напівфабрикату шкур свиней і ВРХ. Враховуючи особливості властивостей акрилових і

поліуретанових плівкоутворювачів при оптимізації складу оздоблювальної композиції був сенс визначити вплив оптимізованого складу ПК на фізико-механічні властивості цих плівкоутворювачів (рисунк 2.8) [44].



Примітка. Позначення: а – акриловий полімер, б – поліуретан.

Рисунок 2.8 – Залежність фізико-механічних властивостей плівок від вмісту пігментного концентрату

Із наведених даних видно, що з підвищенням вмісту пігментного концентрату міцність плівок МБМ-3 збільшується і досягає максимального значення при 20 % з подальшим різким зниженням. При цьому спостерігається поступове зменшення розривної деформації у всій області досліджених концентрацій ПК. На відміну від акрилового полімеру поліуретанові плівки також характеризуються зростанням їх міцності до 20 % вмісту ПК при суттєво вищих абсолютних значеннях і менших розривних подовженнях. Отже, за комплексом фізико-механічних властивостей при оптимізації складу оздоблювальної композиції для шкіряного напівфабрикату раціональним можна вважати використання суміші акрилової емульсії з поліуретановою дисперсією.

У подальшому проведена оптимізація складу оздоблювальної композиції з використанням суміші акрилового МБМ-3 (x_1) і поліуретанового Melio Promul 66A (x_2) плівкоутворювачів та ПК (x_3), що включає шкіряний порошок [44]. Критеріями пошуку оптимального складу оздоблювальної поліакрилуретанової композиції були фізико-механічні властивості модельних плівок. Зокрема: y_1 – модуль еластичності при 100 % подовженні, МПа; y_2 – межа міцності, МПа; y_3 – подовження при розриві, %; y_4 – стійкість до мокрого тертя, оберти.

На основі апріорних досліджень встановлені обмеження (2.3) на інгредієнти оздоблювальної композиції (таблиця 2.23).

Таблиця 2.23 – Обмеження на інгредієнти композиції

Інгредієнт	g_i	h_i
x_1	0.7	1.0
x_2	0	0.3
x_3	0	0.3

Для математичного опису властивостей оздоблювальної композиції обрано математичну модель Шеффе неповного третього порядку:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < z \leq k} b_{ijz} x_i x_j x_z \quad (2.12)$$

Наведену математичну модель (2.12) для трьохінгредієнтної композиції запишемо у виді рівняння (2.13)

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (2.13)$$

Для постановки експерименту в обмеженій ділянці $g_i \leq x_i \leq h_i$ із застосуванням стандартного плану, трансформуємо її в z -систему координат, в якій вершинами симплексу

будуть самостійні інгредієнти композиції – псевдокомпоненти. При цьому координатами такої ділянки будуть: $0 \leq z_i \leq 1$, ($i = 1, 2, \dots, k$), $z_1^{(u)} + z_2^{(u)} + \dots + z_k^{(u)} = 1$, де u – будь-яка точка досліджуваної ділянки. Залежність між координатними системами $(x_1, x_2, \dots, x_k)$ і $(z_1, z_2, \dots, z_k)$, що забезпечує ці обмеження, задається матричним рівнянням $X = AZ$:

$$\begin{pmatrix} x_1^{(u)} \\ x_2^{(u)} \\ \vdots \\ x_k^{(u)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(k)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(k)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_k^{(1)} & x_k^{(2)} & \dots & x_k^{(k)} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} z_1^{(u)} \\ z_2^{(u)} \\ \vdots \\ z_k^{(u)} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

В рівнянні (2.14) елементи матриці A є координатами вершин симплексу, $x_i^{(u)}$ і $z_i^{(u)}$ ($i = 1, 2, \dots, k$) – відповідно вихідні та нові координати u -тої трансформованої точки. Інгредієнтний склад матриці A в рівнянні (2.14), з врахуванням даних таблиці 2.23, наведений в таблиці 2.24.

Таблиця 2.24 – Вершини ділянки симплексу для постановки експериментів

Вершини симплексу	$x_1^{(i)}$	$x_2^{(i)}$	$x_3^{(i)}$
1	1	0	0
2	0.7	0	0.3
3	0.7	0.3	0

За матричним рівнянням (2.14) зі стандартного z -плану розрахований робочий x -план. При цьому отриманий симплексно-решітчастий план в z -координатах та робочий план в x -координатах (таблиця 2.25). Після реалізації x -плану отримані результати наведені в таблиці 2.26.

Таблиця 2.25 – Робочий план

Дослід	План						Результат
	в псевдокомпонентах			робочий			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	1	0	0	y_1
2	0	1	0	0.70	0	0.30	y_2
3	0	0	1	0.70	0.30	0	y_3
4	0.5	0.5	0	0.85	0	0.15	y_{12}
5	0.5	0	0.5	0.85	0.15	0	y_{13}
6	0	0.5	0.5	0.70	0.15	0.15	y_{23}
7	0.333	0.333	0.333	0.80	0.10	0.10	y_{123}

Коефіцієнти математичної моделі (2.2) визначаються МНК в матричній формі за формулою

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y = D F^T Y, \quad (2.15)$$

де B – вектор шуканих коефіцієнтів; Y – стовпчик експериментальних значень залежної змінної; $D = (F^T F)^{-1}$ – дисперсійна матриця плану; $F_{n \times l}$ – матриця плану експерименту X , узагальнена видом моделі $\hat{f}(\vec{x})$; T – операція транспонування матриці, l – кількість коефіцієнтів моделі (2.2).

Таблиця 2.26 – Результати експерименту

Результат	Дослід						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	0.3	1.8	0.8	2.8	0.59	3.2	2.7
y_2	2.9	1.8	5.7	4.6	4.5	6.2	5.8
y_3	1100	100	806	560	890	550	656
y_4	250	200	428	450	350	470	448

В результаті оброблення отриманих експериментальних даних таблиць 2.25 і 2.26 на ЕОМ отримані наступні нелінійні моделі у виді (2.13) в z -координатах:

$$\begin{aligned}
\hat{y}_1 &= 0.2999999z_1 + 1.8z_2 + 0.8000001z_3 + 7.0z_1z_2 + 0.1599995z_1z_3 + \\
&+ 7.599999z_2z_3 + 2.642542z_1z_2z_3; \\
\hat{y}_2 &= 2.9z_1 + 1.8z_2 + 5.7z_3 + 8.999999z_1z_2 + 0.8000011z_1z_3 + 9.799998z_2z_3 + \\
&+ 4.424406z_1z_2z_3; \\
\hat{y}_3 &= 1100z_1 + 99.99994z_2 + 806z_3 - 159.9998z_1z_2 - 251.9998z_1z_3 + \\
&+ 388.0001z_2z_3 - 252.8486z_1z_2z_3; \\
\hat{y}_4 &= 250z_1 + 200z_2 + 428z_3 + 899.9999z_1z_2 + 43.99998z_1z_3 + 623.9999z_2z_3 - \\
&- 494.1759z_1z_2z_3.
\end{aligned}$$

Адекватність наведених математичних моделей перевіряється за t -критерієм:

$$t_p^{(i)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i| \sqrt{m}}{s_{ексн} \sqrt{1 + \xi}} < t_r\{q; f\}, \quad (2.16)$$

де $t_p^{(i)}$, t_r – розрахункове і табличне значення критерію Стюдента;

y_i , $\hat{y}_i$ – експериментальне і розраховане за моделлю значення вихідної змінної в i -тому контрольному досліді;

m – кількість паралельних дослідів;

$s_{ексн} = \sqrt{s_{ексн}^2}$ – похибка експерименту;

$\xi = \tilde{f}^T(\bar{x}) D\tilde{f}(\bar{x})$ – похибка передбачення вихідної змінної залежно від розташування контрольних дослідів на симплексі; $\tilde{f}(\bar{x})$ – вектор-функція, що залежить від виду моделі та координат контрольних дослідів; q – рівень значущості; $f = r(m - 1)$ – число ступенів вільності; r – кількість контрольних дослідів.

Для перевірки адекватності отриманих математичних моделей використані експериментальні дані, наведені в таблицях 2.27 і 2.28.

Таблиця 2.27 – Координати контрольних дослідів

Дослід	x-система			z-система			ξ
	x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3	
1	0.900	0.050	0.050	0.667	0.167	0.167	0.4480
2	0.800	0.150	0.050	0.333	0.167	0.500	0.6982
3	0.700	0.250	0.050	0.000	0.167	0.833	0.6298
4	0.800	0.050	0.150	0.333	0.500	0.167	0.6982

Таблиця 2.28 – Результати експериментів у контрольних дослідях

Результат	Контрольні досліді							
	1		2		3		4	
y_1	1.73	1.69	1.93	1.97	2.02	2.05	3.09	3.06
y_2	4.68	4.62	5.75	5.67	6.41	6.46	5.36	5.30
y_3	848	851	757	760	742	736	527	533
y_4 , оберти	380	384	417	423	469	477	453	449

Отримані математичні моделі $\hat{y}_1 - \hat{y}_4$, перевірені за контрольними дослідями є адекватними за (2.16) при 5 %-му рівні значущості. З використанням отриманих математичних залежностей «склад-властивості» виконано багатокритеріальну оптимізацію складу оздоблювальної композиції з врахуванням узагальненої функції бажаності Харінгтону (2.8). При цьому встановлено оптимальний склад в z-координатах, мас. долей: $z_1 = 4.172325 \cdot 10^{-7}$, $z_2 = 0.3799999$, $z_3 = 0.6199997$. Після переведення їх в x-координати отримано фактичний склад оздоблювальної композиції, мас. долей: $x_1 = 0.7$, $x_2 = 0.186$, $x_3 = 0.114$.

Залежність фізико-механічних властивостей оздоблювальної композиції від вмісту акрилової емульсії МБМ-3, поліуретанової дисперсії Melio Promul 66A і пігментного концентрату в z- та x-координатах наведена на рисунку 2.9. При цьому опти-

мальна ділянка оздоблювальної композиції, обмежена фізико-механічними властивостями покриття, є компромісною неза-

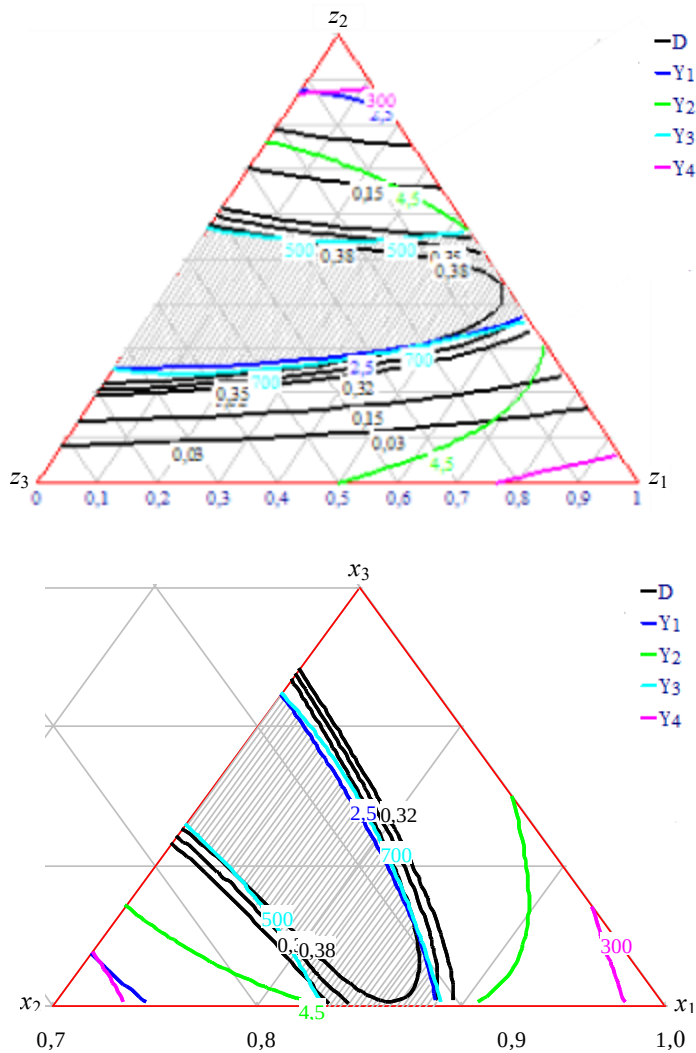


Рисунок 2.9 – Оптимальна ділянка фізико-механічних властивостей поліакриуретанової композиції

лежних змінних при прямуванні ізоліній функції бажаності до максимуму. Водночас фізико-механічні показники плівок оздоблювальної композиції набувають наступних значень: модуль еластичності – 3.0 МПа, межа міцності – 6.5 МПа, розривне подовження – 630.0 %, стійкість до мокрого тертя – 490.0 обертів. При цьому функція бажаності $D = 0.54$.

Отже, в результаті математичного планування експерименту і багатокритеріальної оптимізації встановлено склад поліакрилуретанової оздоблювальної композиції для покривного фарбування шкіряного напівфабрикату. Оптимальний склад поліакрилуретанової композиції включає акрилову емульсію МБМ-3 : поліуретанову дисперсію Melio Promul 66A : пігментний концентрат на основі шкіряного порошку у співвідношенні 70:19:11 мас. долей. При цьому фізико-механічні показники отриманих плівок мають наступні значення: модуль еластичності при 100 % подовженні 3.0 МПа; межа міцності 6.5 МПа; подовження при розриві 629.0 %; стійкість до мокрого тертя 490.0 обертів.

Оптимальний склад поліакрилуретанової композиції наносили на спилкок хромового дублення шкір свиней і ВРХ за методикою, наведеною в пункті 2.3.3 після ґрунтування поліуретановим латексом. Результати визначення фізико-механічних властивостей оздоблювального покриття спилку наведені в таблиці 2.29.

Як видно з отриманих даних, адгезія покривної плівки на спилку із шкір свиней і стійкість забарвлення до тертя є вищими порівняно з цим показником на шкірах ВРХ. В той час як інші фізико-механічні показники покриття оздобленого спилку є однаковими чи дещо меншими у першому випадку.

Таблиця 2.29 – Фізико-механічні властивості покриття оздобленого спилку

Показник покриття	Спилок із шкур	
	свиней	ВРХ
Адгезія покриття до спилку, Н/м	540 / 500	490 / 450
Стійкість до мокрого тертя, оберти	430 / 390	450 / 400
– до згинання, тис. циклів	77 / 63	79 / 64
Меридіанне подовження, %, при тріщині	36,0 / 33,0	35,0 / 31,0
Стійкість забарвлення до тертя, бали, сухого	5 / 4	5 / 4
– мокрого	4 / 4	4 / 4

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають даним дослідного і контрольного зразку.

Слід відзначити, що за фізико-механічними показниками покриття на дослідних зразках із спилку як шкіри свиней, так і ВРХ переважають покриття контрольних варіантів технології. За всіма фізико-механічними властивостями отримані шкіри із шкур свиней та ВРХ за розробленою технологією практично однакові (таблиця 2.30).

Таблиця 2.30 – Фізико-механічні властивості отриманих шкір

Показник	Спилок із шкур	
	свиней	ВРХ
Межа міцності, МПа	14,2 / 14,0	14,6 / 14,0
Подовження при напруженні 10 МПа, %	34,0 / 32,0	32,0 / 30,0
Межа міцності, Н, покриття	430 / 400	400 / 380
– спилку	470 / 450	480 / 470
Меридіанне подовження, %, прорив шкіри	37,0 / 36,0	36,0 / 34,0
Пластичність, %	35,0 / 36,0	30,0 / 31,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають даним дослідного і контрольного зразку.

Слід відзначити, що фізико-механічні показники шкір, оздоблених поліакрилуретановим покриттям, визначались як при одновісному, так і сферичному деформуванні. Отже, отримані шкіри з покриттям оптимізованого складу поліакрилуретанової композиції, що включає шкіряний порошок, можна вважати перспективними для виготовлення матеріалів широкого асортименту, у тому числі взуття щоденної експлуатації.

2.3.5 Оздоблювання напівфабрикату алкенмалеїновою композицією

Для отримання шкіряних і хутрових матеріалів з підвищеною стійкістю до впливів зовнішнього середовища, у тому числі високої вологості, використовують різні варіанти безплівкового оздоблювання напівфабрикату. При цьому застосовують як об'ємне оздоблювання, так і поверхневе оброблення напівфабрикату. Для цього використовується широкий асортимент хімічних реагентів і матеріалів у виді композицій, які проявляють поліфункціональні властивості при оздоблюванні. У цьому відношенні значний науковий і технічний інтерес має алкенмалеїнова композиція на основі продукту синтезу α -алкенів C_{20-24} і малеїнового ангідриду [31, 33].

Алкенмалеїнова композиція використана для поверхневого і об'ємного оздоблювання хутрового та шкіряного напівфабрикату. Оздоблювали на велюр степові овчини напівтонкорунні з термостійкістю не нижче 90 °С, отримані за технологією [13] з овчин мокросолоного консервування після відсорткування непридатного напівфабрикату при вологому шліфуванні. Відсортовані

на хутровий велюр овчини (ХВО) після відкатування у барабані зі шматками гумових шин, пом'якшування на машині РМ-2 і вібраційно-витягувальній машині Молліса, шліфували з використанням абразивного полотна зернистістю №4.

Для оптимізації складу алкенмалеїнової композиції (АМК-1) проведено комп'ютерне моделювання. Для цього використані зразки чепрачної ділянки овчини з товщиною шкірної тканини 1,0–1,1 мм. Композиція АМК-1 включала наступні інгредієнти [31]: α -алкени C_{20-24} полімеризовані з maleїновим ангідридом X_1 , парафіни легких фракцій C_{5-7} X_2 , етилцелозоль X_3 , пропанол X_4 , сечовину X_5 та воду X_6 . Оскільки попередніми експериментами встановлено, що зміна факторів X_5 та X_6 незначно впливає на оздоблювальні властивості АМК-1, то для подальших досліджень зазначені фактори були фіксованими на оптимальному рівні $X_5 = 0,475$, $X_6 = 0,03$ мас. долей, що відповідає патентованому складу. Зразки овчини оздоблювали АМК-1 з витратою 60 мл/м² концентрацією 8 % і за складом відповідала плану експерименту. Оздоблювальну композицію наносили на поверхню шкірної тканини зразків овчини за допомогою пістолета-розпилювача під тиском 0,3–0,4 МПа та витраті повітря 7,2 дм³/год і залишали їх на 2 год. Далі зразки підсушували за температури 45–50 °С протягом 4–6 год до вологості 23–26 %. Потім зразки велюру обробляли розчином алюмокалієвого галуна концентрацією 100 г/дм³ за витрати 20 мл/м² і знову підсушували до вологості 14–16 %.

Критерії якості стандартизованих за нормальних умов зразків велюру з овчини оздоблених АМК-1 характеризували фізико-хімічними властивостями за методиками [18]. До таких властивостей віднесено: водопомокання в динамічних умовах

y_1 , хв; подовження повне для окремих овчин при напрузі 9,8 МПа і при розриванні, % відповідно y_2 та y_3 . Значення цих показників визначали на приладі ПВД-2 та розривній машині РТ-250М за швидкості деформування зразків у першому випадку 24 хв^{-1} і для встановлення подовження – 80 мм/хв.

Для постановки експерименту обрано симплексно-решітчастий план «склад-властивості» у обмеженій ділянці [21]. При синтезі плану експерименту на основі апріорної інформації встановлені інтервальні обмеження, що визначають «дозволену» область симплексного експериментального простору, наведені в таблиці 2.31.

Таблиця 2.31 – **Апріорні дані щодо складу оздоблювальної композиції**

Ін- гредієнт	Обмеження інгредієнтів у композиції в значеннях			
	натуральних X_i		кодованих x_i	
	min	max	min	max
X_1	0,2	0,4	0,339	0,8889
X_2	0,08	0,15	0,1356	0,3333
X_3	0,02	0,07	0,0339	0,1556
X_4	0,02	0,06	0,0339	0,1333

Для постановки експерименту синтезуємо псевдо D -оптимальний план в обмеженій ділянці (таблиця 2.31) за модифікованим методом Макліна-Андерсона [39]. При цьому точки-кандидати, з яких формується план експерименту, знаходяться за методом Макліна-Андерсона, що включає етапи:

1. Знаходимо w -вершин багатогранника (таблиця 2.32). При цьому для кожного інгредієнта композиції відбирають всі можливі комбінації нижніх (–1) і верхніх (+1) рівнів за аналогією повного факторного експерименту (ПФЕ), пропускаючи у кожній комбінації один з інгредієнтів.

**Таблиця 2.32 – Пошук вершин багатогранника
в z -координатах**

Дослід	Комбінації ПФЕ для				Вершини симплексу			
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
1		+1	+1	+1	0.3778	0.3333	0.1556	0.1333
2		-1	+1	+1	0.5755	0.3333	0.1556	0.1333
3		+1	-1	+1	0.4995	0.1356	0.0339	0.1333
4		-1	-1	+1	0.6972	0.3333	0.0339	0.1333
5		+1	+1	-1	0.4772	0.1356	0.1556	0.0339
6		-1	+1	-1	0.6749	0.3333	0.1556	0.0339
7		+1	-1	-1	0.5989	0.1356	0.0339	0.0339
8		-1	-1	-1	0.7966	0.3333	0.0339	0.0339
9	+1		+1	+1	0.8889	0.1356	0.1556	0.1333
10	-1		+1	+1	0.3390	-	0.1556	0.1333
11	+1		-1	+1	0.8889	-	0.0339	0.1333
12	-1		-1	+1	0.3390	-	0.0339	0.1333
13	+1		+1	-1	0.8889	-	0.1556	0.0339
14	-1		+1	-1	0.3390	-	0.1556	0.0339
15	+1		-1	-1	0.8889	-	0.0339	0.0339
16	-1		-1	-1	0.3390	-	0.0339	0.0339
17	+1	+1		+1	0.8889	-	-	0.1333
18	-1	+1		+1	0.3390	0.3333	-	0.1333
19	+1	-1		+1	0.8889	0.3333	-	0.1333
20	-1	1		+1	0.3390	0.1356	-	0.1333
21	+1	+1		-1	0.8889	0.1356	-	0.0339
22	-1	+1		-1	0.3390	0.3333	-	0.0339
23	+1	-1		-1	0.8889	0.3333	-	0.0339
24	-1	1		-1	0.3390	0.1356	-	0.0339
25	+1	+1	+1		0.8889	0.1356	0.1556	-
26	-1	+1	+1		0.3390	0.3333	0.1556	-

Дослід	Комбінації ПФЕ для				Вершини симплексу			
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
27	+1	-1	+1		0.8889	0.1356	0.1556	–
28	-1	1	+1		0.3390	0.1356	0.1556	–
29	+1	+1	-1		0.8889	0.3333	0.0339	–
30	-1	+1	-1		0.3390	0.3333	0.0339	–
31	+1	-1	-1		0.8889	0.1356	0.0339	–
32	-1	1	-1		0.3390	0.1356	0.0339	–

2. Знаходимо r -мірні грані (таблиця 2.33) багатогранника ($1 \leq r \leq w$): $r = 1$ – ребро, $r = 2$ – грань, $r = 3$ – гіпергрань. При цьому грань розмірністю r утворюється групою вершин, що мають $w - r - 1$ однакові координати. Оскільки r -мірну грань може утворювати різна кількість вершин, то необхідно вибирати максимальне число вершин з однаковими координатами в кількості $w - r - 1$, що утворюють r -мірну грань.

Координати вершин r -мірних граней визначаються як середні значення координат вершин, що утворюють відповідну грань. Крім того визначаються координати загального центроїду багатогранника як середні значення координат всіх його вершин (таблиця 2.32).

3. Із відібраних N точок-кандидатів знаходимо n кращих точок плану за критерієм D -оптимальності. При цьому шляхом перебору всіх комбінацій із N точок-кандидатів по n точок в кількості $c_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ планів відбираємо той з них у якого

$\det|D| \rightarrow \min$ (таблиця 2.34).

Таблиця 2.33 – Точки-кандидати в z -координатах

Дос- лід	x_1	x_2	x_3	x_4	Вершини для r -мірних граней	Однаковий вміст інгредієнтів
1	0.3778	0.3333	0.1556	0.1333		
2	0.5755	0.1356	0.1556	0.1333		
3	0.4995	0.3333	0.0339	0.1333		
4	0.6972	0.1356	0.0339	0.1333		
5	0.4772	0.3333	0.1556	0.0339		
6	0.6749	0.1356	0.1556	0.0339		
7	0.5989	0.3333	0.0339	0.0339		
8	0.7966	0.1356	0.0339	0.0339		
9	0.4275	0.3333	0.1556	0.0836	1, 5	x_2, x_3
10	0.4387	0.3333	0.0948	0.1333	1, 3	x_2, x_4
11	0.4766	0.2344	0.1556	0.1333	1, 2	x_3, x_4
12	0.6252	0.1356	0.1556	0.0836	2, 6	x_2, x_3
13	0.6364	0.1356	0.0948	0.1333	2, 4	x_2, x_4
14	0.5492	0.3333	0.0339	0.0836	3, 7	x_2, x_3
15	0.5984	0.2344	0.0339	0.1333	3, 4	x_3, x_4
16	0.7469	0.1356	0.0339	0.0836	4, 8	x_2, x_3
17	0.5380	0.3333	0.0948	0.0339	5, 7	x_2, x_4
18	0.5761	0.2344	0.1556	0.0339	5, 6	x_3, x_4
19	0.7358	0.1356	0.0948	0.0339	6, 8	x_2, x_4
20	0.6977	0.2344	0.0339	0.0339	7, 8	x_3, x_4
21	0.4884	0.3333	0.0947	0.0836	1, 3, 5, 7	x_2
22	0.5264	0.2344	0.1556	0.0836	1, 2, 5, 6	x_3
23	0.5375	0.2344	0.0947	0.1333	1, 2, 3, 4	x_4
24	0.6861	0.1356	0.0947	0.0836	2, 4, 6, 8	x_2
25	0.6481	0.2344	0.0339	0.0836	3, 4, 7, 8	x_3
26	0.6369	0.2344	0.0947	0.0339	5, 6, 7, 8	x_4
27	0.5872	0.2344	0.0948	0.0836	Загальний центроїд	

**Таблиця 2.34 – План експерименту в «дозволеній»
області симплексу**

Дослід	План у координатах									
	натуральних						кодованих			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅ *	X ₆ *	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1 (1)	0,187	0,165	0,077	0,066	0,03	0,475	0,378	0,333	0,156	0,133
2 (2)	0,285	0,067	0,077	0,066	0,03	0,475	0,576	0,136	0,156	0,133
3 (3)	0,247	0,165	0,017	0,066	0,03	0,475	0,500	0,333	0,034	0,133
4 (5)	0,236	0,165	0,077	0,017	0,03	0,475	0,477	0,333	0,156	0,034
5 (7)	0,297	0,165	0,017	0,017	0,03	0,475	0,599	0,333	0,034	0,034
6 (16)	0,370	0,067	0,017	0,041	0,03	0,475	0,747	0,136	0,034	0,084
7 (19)	0,364	0,067	0,047	0,017	0,03	0,475	0,736	0,136	0,095	0,034
8 (21)	0,242	0,165	0,047	0,041	0,03	0,475	0,488	0,333	0,095	0,084
9 (22)	0,261	0,116	0,077	0,041	0,03	0,475	0,526	0,234	0,156	0,084
10 (23)	0,266	0,116	0,047	0,066	0,03	0,475	0,538	0,234	0,095	0,133

Примітка 1. В дужках наведені позначення номерів дослідів з таблиці 2.33.

Примітка 2. *Значення факторів зафіксовано на заданому рівні – близькому до оптимального.

Ідентифікацію параметрів математичних моделей «склад композиції-властивості ХВО» проводили на основі експериментальних даних для математичної моделі другого порядку подібної (2.12), що відповідає плану експерименту (таблиця 2.34):

$$\hat{y}_i = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4, \quad (2.17)$$

де $\hat{y}_i$ – прогнозне значення фізико-хімічного показника ХВО, $i = 1, 2, 3$.

В результаті реалізації плану експерименту (таблиця 2.34) отримано значення фізико-хімічних показників y_1 – y_3 оздобленого велюру (таблиця 2.35).

Таблиця 2.35 – Реалізація плану експерименту

Результат	Склад композиції в дослідях									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	2	19	27	5	3	29	17	21	24	28
y_2	23	48	45	27	19	41	48	39	36	44
y_3	34	59	61	36	31	63	47	58	53	65

Коефіцієнти математичної моделі (2.17) визначали шляхом апроксимації експериментальних даних (таблиця 2.35) за МНК (2.15). Математичні моделі фізико-хімічних властивостей ХВО залежно від складу композиції набувають виду:

$$\hat{y}_1 = -46.47146x_1 - 279.82405x_2 - 554.09111x_3 - 2508.68518x_4 + \\ + 431.23002x_1x_2 + 914.35423x_1x_3 + 3384.36154x_1x_4 + \\ + 921.44059x_2x_3 + 3698.06871x_2x_4 + 2066.75374x_3x_4;$$

$$\hat{y}_2 = 16.48885x_1 + 277.20149x_2 - 1214.89544x_3 - 661.53056x_4 - \\ - 515.11024x_1x_2 + 2048.36036x_1x_3 + 1179.15509x_1x_4 + \\ + 696.14900x_2x_3 + 789.03444x_2x_4 + 747.55765x_3x_4;$$

$$\hat{y}_3 = -23.22516x_1 + 38.55836x_2 - 1503.65672x_3 - 2585.02201x_4 - \\ - 39.57969x_1x_2 + 2163.60474x_1x_3 + 3839.64073x_1x_4 + \\ + 1696.75139x_2x_3 + 3066.87831x_2x_4 + 3357.95714x_3x_4.$$

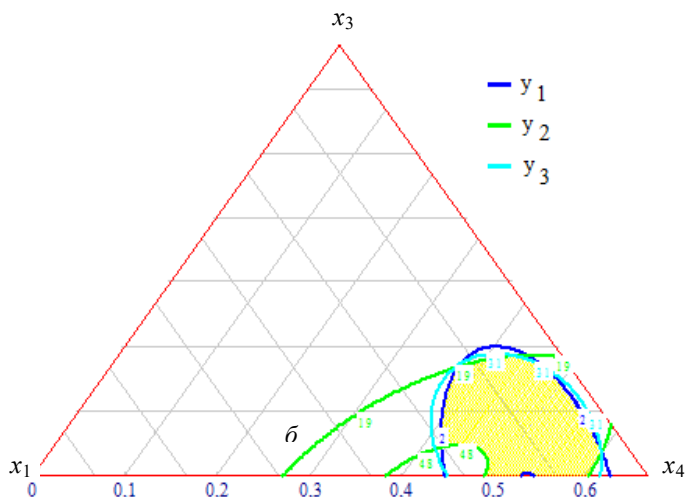
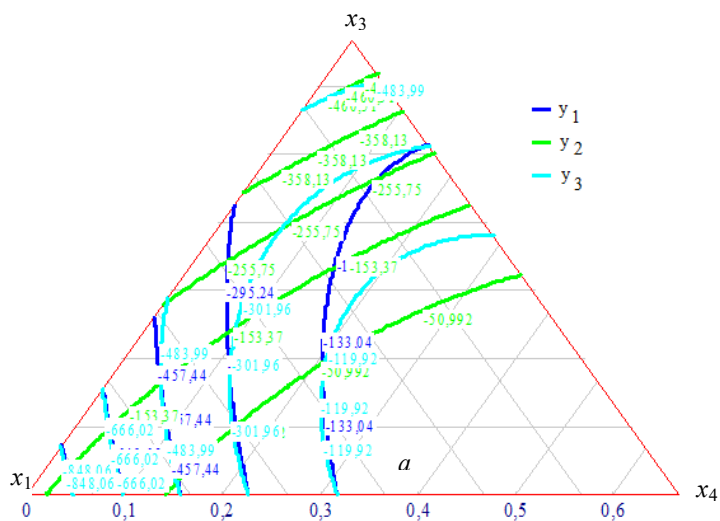
Експериментально-статистична перевірка математичних моделей проведена за додатково довільно вибраними трьома експериментами (таблиця 2.36), що реалізовані у двох паралельних дослідях за формулою (2.16).

**Таблиця 2.36 – Результати експериментів у
контрольних дослідях факторного простору**

Дослід	Склад композиції				Результат					
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1		y_2		y_3	
1	0,5859	0,2323	0,0808	0,1010	32	35	46	44	66	68
2	0,5051	0,2020	0,1717	0,1212	13	15	30	27	47	45
3	0,6465	0,2323	0,0606	0,0606	20	23	33	31	54	53

З отриманих результатів випливає, що математичні моделі «склад композиції – властивості хутрового велюру» є адекватними, і можуть бути використані для оптимізації оздоблювальної композиції при виготовленні хутрового велюру. Слід зауважити, що при складанні таблиць 2.4–2.6 незмінно зберігалась балансова умова нормування складу композицій (2.1).

Реалізації процедури багатокритеріальної оптимізації складу композиції АМК-1 передував аналіз графічних відгуків досліджуваної системи за отриманими математичними моделями (рисунок 2.10). Відомо, що пошук розв’язання таких задач нелінійної умовної багатокритеріальної оптимізації є неординарним обчислювальним завданням, що зумовлено необхідністю пошуку зони компромісу у факторному просторі всіх критеріїв оптимальності [21]. Проте аналіз графічних відгуків складу АМК-1 показав, що критерії оптимальності y_1 , y_2 , y_3 не є конфліктуючими. З рисунка 2.10а видно співпадіння напрямів «покращення» параметрів y_1 , y_2 , y_3 , що характеризують властивості оздобленого велюру овчини, в бік компромісної області оптимуму, яка виділена жовтою заливкою (рисунок 2.10б).



Примітка. Фактор x_2 зафіксовано на верхньому рівні; a – ізоїни відгуків, $б$ – компромісна область.

Рисунок 2.10 – Залежність фізико-хімічних властивостей хутрового велюру овчини від складу композиції

На основі функції бажаності (2.8), урахування «найгіршого» та «найкращого» значень фізико-хімічних властивостей ХВО: y_1 – 30, 35; y_2 – 50, 57, y_3 – 69, 78 встановлено оптимальний склад композиції АМК-1. При цьому оздоблювальна композиція включає α -алкени C_{20-24} полімеризовані з малеїновим ангідридом, парафіни легких фракцій C_{5-7} , етилцелозольв, пропанол, сечовину, воду у співвідношенні – 0,3163 : 0,0770 : 0,0663 : 0,0354 : 0,03 : 0,475.

Отже, в результаті багатокритеріальної оптимізації встановлено наступний склад алкенмалеїнової композиції-1, мас. %: α -алкени C_{20-24} полімеризовані з малеїновим ангідридом – 31.6, парафіни легких фракцій C_{5-7} – 7.7, етилцелозольв – 6.6, пропанол – 3.5, сечовина – 3.0, вода – решта. Оптимізований склад композиції характеризується фізико-хімічними властивостями оздобленого велюру овчини: динамічне водопромокання – 98.0 хв, подовження повне окремих овчин при 9,8 МПа – 54.0 %, подовження повне розривне – 129.0 %. Слід відзначити, що підвищенні показники подовження хутрового велюру овчини обумовлені відсутністю машинної орієнтації волокнистої структури їх шкірної тканини в лабораторних умовах на завершальній стадії технології.

Ефективність процесу оздоблювання хутрового велюру овчин оптимізованим складом дисперсії АМК-1 оцінювали фізико-хімічними методами [18]. При цьому фізико-механічні властивості хутрового велюру визначали на цілих овчинах з використанням спеціальних затискачів до розривної машини. Для встановлення дифузії парів води через зразки хутрового велюру використали ексікаторний метод з сірчаною кислотою.

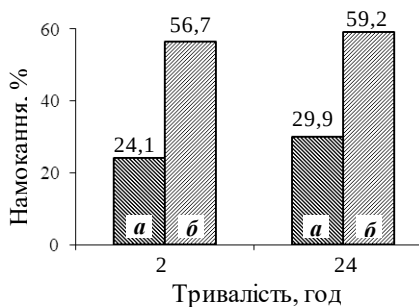
Динамічне водопромокання визначено при швидкості деформування зразків 70 хв⁻¹.

Фізико-хімічні властивості оздобленого ХВО наведені в таблиці 2.37 і на рисунку 2.11. Оздоблений велюр порівняно з отриманим за діючою технологією, має більший на 16 % вміст екстрагованих жирових речовин (таблиця 2.37). При цьому тривалість водопромокання шкірної тканини овчин у динамічних умовах суттєво перевищує аналогічний показник контрольних овчин, отриманий за діючою технологією при вищій пористості та меншій паропроникності.

Таблиця 2.37 – Фізико-хімічні властивості оздобленого хутрового велюру овчини

Показник	Велюр	
	гідрофобі- зований	за діючою технологією
Вміст, мас. %, води	11,35	13,12
– оксиду хрому	3,67	3,43
– золи	7,16	6,18
– РЕОР	13,69	11,81
– голинної речовини	64,30	65,18
Динамічне водопромокання, хв	27	0,4
Навантаження при розриванні овчини площею понад 40 дм ² , Н	227	204
Подовження повне цілих овчин при напруженні 9,8 МПа, %	36	31
Паропроникність, 10 ⁻⁶ кг/(м ² ·с)	4,67	5,78
Пористість, %	59	56

Водночас водопоглинання велюру в статичних умовах через 2 год є меншим у 2,3 рази (рисунок 2.11) порівняно з контрольним матеріалом, а через 24 год маса зразків зростає відповідно на 24,0 і 4,4 %. Це свідчить про високу ефективність захисту оздобленої структури шкірної тканини хутрового велюру, отриманого з використанням АМК-1. Зменшення паропроникності отриманого ХВО на 24,0 % може бути обумовлене складним адсорбційно-десорбційним механізмом молекул води при їх дифузії через шкірну тканину, обумовленим гідрофобністю і пористістю оздобленого велюру.



Примітка. Позначення: *a* – оздоблений; *b* – отриманий за діючою технологією.

Рисунок 2.11 – Залежність намокання хутрового велюру овчини від тривалості контакту шкірної тканини з водою

За комплексом фізико-механічних властивостей оздоблений хутровий велюр характеризується підвищеними значеннями показників міцності цілих овчин та їх подовження при 9,8 МПа відповідно на 11,0 % і 16,0 %. Слід відзначити, що оздоблений хутровий велюр овчини оптимізованою алкенмалеїновою композицією має вищу міцність на 27 Н порівняно з

технічними вимогами до хутрових матеріалів для виготовлення зимових головних уборів військового призначення [36].

Враховуючи дефіцит овчинно-шубної сировини в Україні, виявляється об'єктивна необхідність і актуальність в пошуках інших видів хутрової сировини з відповідним комплексом споживних властивостей. У цьому відношенні інтерес мають шкурки самців нутрії з неякісним остьовим волосом [42, 43], які не можуть бути використаними при виготовленні хутрового матеріалу. Для ефективного їх використання в хутровому виробництві перспективним може бути отримання хутрового велюру після епілювання остьового волосу та підвищення фізико-механічних властивостей шкірної тканини завдяки об'ємного оздоблювання.

Для отримання хутрового велюру нутрій (ХВН) використано шкурки самців площею 24–25 дм² після хромового дублення, пролежування протягом 22–24 год, центрифугування та розбивання [13]. Процес наповнювання-оздоблювання отриманого напівфабрикату шкурок нутрії проводили у баркасі алкенмалеїновою композицією-2 (АМК-2), яка включала: АМП, поліакрилову емульсію Melio Resin A-821 і синтетичний дубитель БНС. Всі варіанти оздоблювального оброблення ХВН характеризувались різною витратою інгредієнтів (таблиця 2.38) при семикратній витраті води від маси шкурок. При цьому третій варіант оброблення напівфабрикату відрізнявся від першого більшими значеннями витрат інгредієнтів АМК-2. На початку процесу шкурки нутрії обробляли розчином АМП за температури 40–43 °С. Через одну годину в робочий розчин додавали наповнювальну суміш – емульсію Melio Resin A-821 (А-821) і дубитель БНС. Ще через 40 хв в баркас додавали решту

оздоблювального полімеру АМП. При цьому вмісту реакційної системи постійно перемішували. Технологічний розчин мав рН = 6,8–7,0, який за 30 хв до завершення процесу коригують мурашиною кислотою до рН = 3,8–4,0. Наступні віджимання напівфабрикату та його сушіння виконували у вільному стані за температури 20–23 °С. Остьовий волос видаляли на епілювальній машині. Шкірну тканину отриманого оздобленого напівфабрикату шкурок нутрій шліфували абразивним полотном № 4.

Таблиця 2.38 – Витрати інгредієнтів композиції АМК-2 при наповнюванні-оздоблюванні шкурок нутрій

Варіант оброблення	Витрати матеріалів, г/л					Відпрацювання розчину, %
	АМП	А-821	БНС	АМП	мурашиної кислоти	
1	2	4	3	5	0,5	86
2	5	9	6	7	0,5	80
3	5	12	9	7	0,5	76

Споживні властивості оздобленого ХВН визначали за комплексом фізико-хімічних характеристик, у тому числі теплозахисних та гігієнічних, після кондиціювання зразків за методиками [18]. Водостійкість велюру оцінювали в динамічних умовах за тривалістю водопомокання зразків на приладі ПВД-2 при деформуванні їх зі швидкістю 70 хв⁻¹. Теплозахисну здатність ХВН визначали на приладі ПТС-225 за сумарним тепловим опором R, м²·°С/Вт, цілих шкурок. При цьому ХВН випробовували з обдуванням повітрям під кутом 45° зі швидкістю 5 м/с і без обдування. Стійкість ХВН до води визначена після її розбризкування на поверхню шкірної тканини протягом 10 хв за ISO 4920:2012 при температурі 24–26 °С. Міцність та видовження велюру визначали на розривній машині РТ-250М, пояс А при

навантаженні 4,9 МПа та розриванні при швидкості деформування 80 мм/хв. Вихід площі ХВН – за відношенням площ оздобленого і додубленого напівфабрикату.

З наведених даних в таблиці 2.1 видно, що з підвищенням концентрації інгредієнтів АМК-2 з 14 до 33 г/л, залишкова концентрація збільшується на 71 %. Про зміни фізико-хімічних властивостей ХВН після наповнювано-оздоблювального оброблення напівфабрикату свідчать результати визначення його властивостей (таблиця 2.39). Для порівняння був використаний контрольний напівфабрикат ХВО, додубленої хромовим дубителем основністю 35–40 % і синтаном БНС за діючою технологією [13]. При цьому всі варіанти розробленої технології за відпрацюванням технологічного розчину переважали контрольну на 5–15 %.

Таблиця 2.39 – Фізико-хімічні властивості ХВН

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

З наведених даних таблиці 2.39 видно, що збільшення витрат наповнювача і оздоблювача супроводжуються екстремальними змінами фізико-хімічних властивостей ХВН. Зокрема, збільшення витрат інгредієнтів композиції у другому варіанті порівняно з першим сприяє підвищенню тривалості водопомокання у динамічних умовах та всмоктуванню краплі води відповідно в 2,8 і 2,65 рази. При цьому намокання зразків ХВН є мінімальним. Однак, повітропроникність ХВН досягає максимального значення у варіанті 3 за незначного зменшення паропроникності щодо варіанту першого. При підвищенні витрат інгредієнтів АМК-2 вихід площі досягає максимального значення, що відповідає її збільшенню в 1,97 рази порівняно з контрольним варіантом. За динамічним водопомоканням та всмоктуванням краплі води оздоблені зразки велюру нутрії в 17,7 і 106 раз переважають зразки контрольного варіанту.

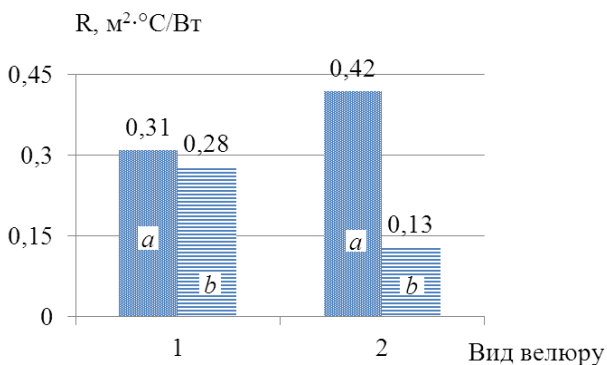
Для встановлення стійкості шкірної тканини до тривалої дії води проведений комплекс досліджень впливу наповнювально-оздоблювальної композиції АМК-2 на суттєві споживні властивості ХВН (таблиця 2.40). Гідрооброблення хутрового велюру передбачає 10-хвилинне розбризкування води на поверхні шкірної тканини. Наповнювання-оздоблювання ХВН АМК-2 після гідрооброблення зменшує тривалість водопомокання у динамічних умовах на 59,0 % при підвищенні залишкового подовження на 22,0 %. Порівняно з контрольним варіантом цей показник є підвищеним у 24,0 рази при меншому значенні залишкового подовження у 1,75 рази.

Поряд з цим сумарний тепловий опір оздобленого ХВН, який у вихідному стані є дещо меншим контрольного зразка, а після гідрофобізації хоча й знижується на 11,0 % залишається

Таблиця 2.40 – Споживні властивості велюру нутрії і овчини
до та після гідрооброблення

Показник	ХВН		ХВО	
	гідрооброблення			
	до	після	до	після
Межа міцності при розтягуванні шкірної тканини, МПа	0,69	0,63	0,94	0,82
Динамічне водопромокання, с	1380	870	57	0
Відносне подовження шкірної тканини при 4,9 МПа, %, повне	21	23	22	29
– пружне	12	12	10	8
– залишкове	9	11	12	21

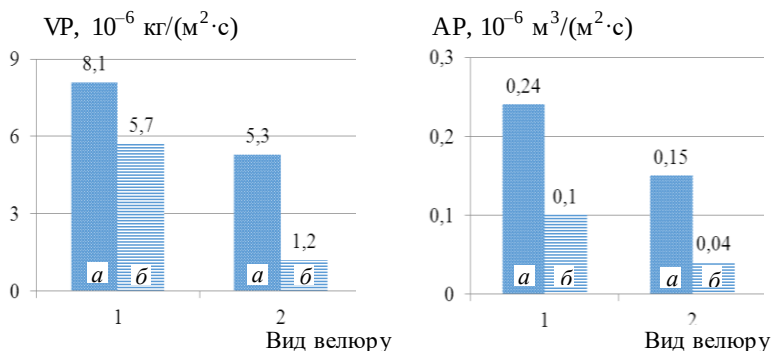
вищим за нього у 2,1 рази (рисунок 2.12). Якість оздоблення ХВН з використанням композиції АМК-2 ефективно проявляється при порівнянні гігієнічних властивостей (рисунок 2.13). При цьому оздоблений ХВН характеризується вищими значеннями



Примітка. Вид велюру: 1 – ХВН, 2 – ХВО; стан велюру: *a* і *b* – відповідно до та після гідрооброблення.

Рисунок 2.12 – Залежність сумарного теплового опору від виду та стану хутрового велюру

показників паро- VP та повітропроникності AP відповідно на 53,0 і 60,0 % порівняно з контрольними зразками. Після гідрооброблення різниця між цими зразками за гігієнічними показниками відповідно збільшується до 4,7 і 2,5 разів.



Примітка. Вид велюру: 1 – ХВН, 2 – ХВО; стан велюру: *a* і *b* – відповідно до та після гідрооброблення.

Рисунок 2.13 – Залежність паро- і повітропроникності шкірної тканини від виду та стану хутрового велюру

Отже, оздоблений хутровий велюр нутрії за визначеним складом алкенмалеїнової композиції-2 дає можливість підвищити його споживні властивості, у тому числі знизити деформаційну здатність велюру порівняно з контрольним варіантом технології.

У подальшому для встановлення оптимального складу оздоблювальної композиції АМК-2 для наповнювання оздоблювання напівфабрикату нутрії проведено комп'ютерне моделювання композиції. Ця процедура включає синтез D -оптимального плану експерименту за модифікованим методом

Макліна-Андерсона [39, 41, 46], отримання математичних моделей та багатокритеріальну оптимізацію методом Харінгтону.

Для цього використані зразки шкурок натрії після хром-алюмінієвого додублювання до температури зварювання шкірної тканини 90 °С. Зразки отриманого напівфабрикату підібрані за методом пропорційних квадратів [18] обробляли розчином АМК-2 концентрацією 28 г/дм³ при різних співвідношеннях її інгредієнтів. При цьому визначали: ефективність використання АМК-2 при наповнюванні-оздоблюванні напівфабрикату ХВН у %, водостійкість оздобленого хутрового велюру і вихід його площі.

При моделюванні процесу оздоблювання ХВН визначені обмежувальні інтервали зміни вмісту інгредієнтів у АМК-2 (таблиця 2.41). При цьому використана апріорна інформація на основі попередніх досліджень впливу складу композиції на фізико-хімічні властивості напівфабрикату. Слід відзначити, що інгредієнти X_1 і X_4 за хімічним складом композиції відповідають масовій частці АМП: X_1 – полімер, введений на початку процесу, X_4 – на завершальній стадії оздоблювання, а X_2 та X_3 є відповідно масовими долями полімеру Melio Resin A-821 і синтану БНС. Для встановлення коефіцієнтів математичної моделі (2.17) буде синтезований план та проведена за ним апроксимація експериментальних даних. Слід зауважити, що задачею моделювання було отримання максимального обсягу інформації за мінімальної кількості дослідів з врахуванням умови нормування складу суміші (2.1), а також наявності у композиції всіх інгредієнтів.

**Таблиця 2.41 – Обмеження інгредієнтів
наповнювально-оздоблювальної композиції АМК-2**

Інгредієнт	Межі зміни інгредієнтів композиції, в значеннях			
	натуральних X_i		кодованих x_i	
	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>
X_1	0.84	10.36	0.03	0.37
X_2	3.92	13.44	0.14	0.48
X_3	3.08	12.32	0.11	0.44
X_4	5.88	11.20	0.21	0.40

Генерований D -оптимальний план експерименту в «дозволеній» області симплексу (таблиця 2.41) з використанням модифікованого методу Макліна-Андерсона наведений в таблиці 2.42.

Таблиця 2.42 – План експерименту

Фактор	Склад композиції в дослідах									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1	0.21	0.20	0.03	0.03	0.03	0.37	0.19	0.37	0.03	0.23
x_2	0.14	0.48	0.46	0.32	0.14	0.14	0.14	0.23	0.48	0.34
x_3	0.44	0.11	0.11	0.44	0.44	0.11	0.27	0.20	0.20	0.11
x_4	0.21	0.21	0.40	0.21	0.39	0.38	0.40	0.21	0.30	0.33

Математичну модель для такого складу композиції знаходимо у виді (2.17). У цьому випадку властивості ХВН будуть характеризувати наступні фізико-хімічні показники: y_1 – ефективність використання композиції, мас. %; y_2 – тривалість динамічного водопромокання велюру, с; y_3 – вихід площі велюру, %.

Таблиця 2.43 – Властивості оздобленого ХВН

Результат	Значення y_i в дослідках									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	79.2	88.5	73.4	78.6	65.3	87.1	89.4	88.3	79.1	93.0
y_2	1390	1260	1630	1370	1840	1565	1780	1353	1410	1560
y_3	106.2	102.4	103.8	101.5	102.3	104.3	105.3	104.7	104.5	106.1

$$\hat{y}_1 = -117.2034906 x_1 + 1.92375297 x_2 - 8.67427379 x_3 + 64.14648706 x_4 + \\ + 444.6497106 x_1 x_2 + 467.4894979 x_1 x_3 + 374.8000603 x_1 x_4 + 437.5957898 x_2 x_3 + \\ + 87.20064507 x_2 x_4 + 146.8864982 x_3 x_4;$$

$$\hat{y}_2 = 402.3035289 x_1 - 254.5011783 x_2 + 494.9983683 x_3 + 3368.948843 x_4 + \\ + 3681.935211 x_1 x_2 + 1544.333049 x_1 x_3 - 1741.834756 x_1 x_4 + \\ + 2510.214516 x_2 x_3 + 761.5901424 x_2 x_4 + 700.40745667 x_3 x_4;$$

$$\hat{y}_3 = 62.55200238 x_1 + 69.72480492 x_2 + 74.7675243 x_3 - 5.302538861 x_4 + \\ + 36.20884176 x_1 x_2 + 95.63320238 x_1 x_3 + 251.4894287 x_1 x_4 + 23.05025504 x_2 x_3 + \\ + 264.0396943 x_2 x_4 + 230.9960487 x_3 x_4.$$

Проведені дослідження дали можливість встановити оптимальний склад АМК-2, мас. долей: $x_1 = 0.149$, $x_2 = 0.188$, $x_3 = 0.271$, $x_4 = 0.392$. Разом з тим фізико-хімічні властивості отриманого ХВН відповідали значенням: $y_1 = 89.7\%$, $y_2 = 1789.0$ с, $y_3 = 105.35\%$.

Отже, в результаті багатокритеріальної оптимізації визначений інгредієнтний склад алкенмалеїнової композиції-2 для наповнювання-оздоблювання хутрового велюру нутрій. При цьому для оздоблення 100 кг напівфабрикату нутрій необхідно використати, кг: поліакрилової емульсії А-821 – 3.7, синтану БНС – 5.3 і алкенмалеїнового полімеру – 10.6. Оптимальному складу композиції відповідає наступний комплекс фізико-хімічних показників оздобленого велюру нутрії: опір водопромоканню у динамічних умовах 30,0 хв, вихід площі 105.0 %,

ефективність використання наповнювально-оздоблювальної композиції 89.7 %.

Оптимізована наповнювально-оздоблювальна алкенмалеїнова композиція-2 використана у виробничих умовах [43]. При цьому контрольний варіант від розробленої технології відрізнявся заміною наповнювально-оздоблювального процесу обробленням напівфабрикату електролітостійкою емульсією trupol DL фірми Trumpler з витратою 2,5 г/дм³. Ефективність процесу оздоблювання ХВН при використанні АМК-2 порівняно з контрольним варіантом технології особливо виявляється на опорі велюру до дії води, пружно-пластичних властивостях, ефективності використання композиції, виходу площі (таблиця 2.44). При цьому слід відзначити суттєво вищі

Таблиця 2.44 – Фізико-хімічні властивості ХВН

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

значення динамічного водопомокання – в 70,0 раз. Підвищення товщини оздобленого напівфабрикату і виходу площі ХВН при використанні оптимізованого складу АМК-2 сприяє підвищенню структурної однорідності матеріалу. Це забезпечує більш раціональне використання площі при виготовленні з оздобленого велюру нутрій виробів.

Отже, отримані результати використання оптимізованого складу композиції в технології оздоблення шкурок нутрії високо пористої структури дають можливість ефективніше використовувати сировину з неякісним остьовим волосом. За комплексом суттєвих споживних властивостей отриманий хутровий велюр нутрії за розробленою технологією розширює асортимент виробів, які можуть експлуатуватись у екстремальних умовах з підвищеною вологістю.

Об'ємним способом оздоблювали напівфабрикат хромового дублення, отриманий з сировини ялівки середньої після стругання на необхідну товщину та наступного додублювання екстрактом квебрахо при витраті 6 %. Контрольні зразки додублювали композицією складу, мас. %: акриловий полімер Retanal RCN-40 – 3 компанії Cromogenia-Units, S. A. (Іспанія), синтетичний дубитель Relugan D – 5 фірми BASF (Німеччина), екстракт квебрахо – 6 (Китай) [6]. Для наступного об'ємного оздоблювання з підготовленого напівфабрикату методом симетричних смуг вирізали зразки розміром 1,8×3,0 дм.

Оздоблювали зразки шкіряного напівфабрикату товщиною 1.2–2.4 мм композицією АМК-3, що включала алкен-малеїновий полімер, олеїнову кислоту (ОК) і риб'ячий жир (РЖ) [33] (таблиця 2.45). Причому витрати інгредієнтів композиції змінювали пропорційно підвищенню товщини напівфабрикату

та тривалості його оброблення. Контрольними були жировані КЖ-1.8 зразки напівфабрикату, які обробляли композицією складу, мас. % струганого напівфабрикату: сульфітований РЖ – 4.0, РЖ – 1.0, синтетичний жир – 5.0 та КО-1,8 – оздоблені АМП. Оздоблювання виконували на лабораторній установці з об'ємом барабана 10 дм³ при швидкості обертання 12–14 хв⁻¹. Отримані об'ємно оздоблені зразки шкіряного напівфабрикату залишали на 48 год для пролежування. Після чого зразки віджимали, сушили при температурі 23–24 °С, зволожували, деформували розминанням, підсушували, ще раз деформували розминанням і кондиціювали протягом 24 год.

Таблиця 2.45 – Параметри об'ємного оздоблювання додубленого напівфабрикату

Процес	Реагент – витрата, мас. % від струганого напівфабрикату	Тривалість, хв
Оздоблювання	Вода 55–60 °С, 130–140 + АМП 4,0–4,5 + Олеїнова кислота 1,2–1,3 + Риб'ячий жир 6,0–7,0	40–60 хв
Фіксація	Алюмокалієвий галун 0,4–0,5 Форміат натрію 0,3–0,4	20–30 хв
Промивання	Вода 22–25 °С, 200	10–15 хв

Хімічний склад і фізико-хімічні властивості оздоблених зразків шкіри досліджували після попереднього їх кондиціювання ексикаторним методом за нормальних умов згідно з методиками [18]. При цьому водопомокання шкір, хв, визначали в динамічних умовах (ВДУ) на приладах ПВД-2 і IG/LUP-10 фірми Giuliani (Італія) при різних швидкостях

деформування зразків. Для визначення властивостей шкір сферичним деформуванням використали прилад ПОВШ (Україна) та пуансон радіусом півсфери 5 мм. При фізико-механічних випробовуваннях шкір на розривній машині РТ-250М визначали: межу міцності при розтягу σ_p , МПа; подовження при навантаженні 9,81 МПа $L_{9,8}$, % та інші показники при швидкості деформування 90 мм·хв⁻¹. При цьому характеризували вихідні зразки та висушені у вільному стані після 24 год обводнення за температури 20–22 °С з наступним кондиціонуванням. Показники жорсткості (Ж), сН, та пружності (П), %, зразків оздобленої шкіри визначали на приладі ПЖУ-12М при їх циклічному обводненні-висушуванні. Результати впливу складу АМК-3 на фізико-хімічні властивості оздобленої шкіри товщиною 1,8 мм наведені в таблиці 2.46.

Таблиця 2.46 – Фізико-хімічні властивості шкіри, оздобленої АМК-3

Варіант компо- зиції	Інгредієнти, % маси напівфабрикату			Показник			
	АМП	ОК	РЖ	σ_p	$L_{9,8}$	Ж	ВДУ-24
1	3,75	0,9	5,5	22,0	29,0	26,0	187
2	4,25	1,2	4,5	23,5	30,0	24,8	317
3	4,75	1,4	3,5	22,8	25,0	29,5	290
КО-1,8	4,5	–	–	20,5	26,0	35	240

Із експериментальних даних таблиці 2.2 видно, що при підвищенні витрат АМП в композиції АМК-3 фізико-механічні показники σ_p і $L_{9,8}$ досягають максимального значення у варіанті 2 за мінімальної жорсткості. Аналогічним чином змінюється

показник динамічного водопомокання при швидкості деформування зразків 24 хв^{-1} . При цьому фізико-механічні показники оздобленого напівфабрикату переважають контрольний зразок. При цьому за тривалістю динамічного водопомокання дослідний зразок варіанту 2 є вищим на 32 %. Слід зауважити, що додавання олійної кислоти до інгредієнтів композиції підвищує диспергування риб'ячого жиру. Отже, за комплексом експлуатаційних властивостей оздоблений шкіряний напівфабрикат алкенмалеїновою композицією-3 за варіантом 2 можна вважати оптимальним для отримання еластичних шкір.

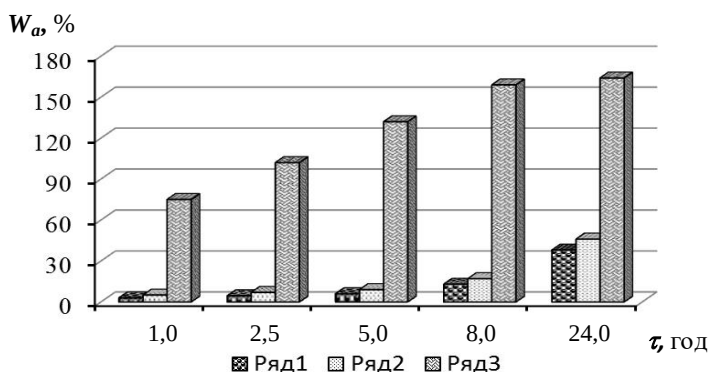
При експлуатації шкіряних виробів без покриття, особливого значення набуває товщина шкіри і пошарова структура, що впливає на ефективність об'ємного оздоблювання матеріалу та його стійкість в процесі експлуатації виробів. Стійкість до намокання шкіряних виробів при багатоциклічних знакозмінних деформаціях підвищується зі збільшенням товщини шкіри (таблиця 2.47). При цьому опір водопомоканню об'ємно оздобленої шкіри порівняно з контрольними зразками є суттєво вищим. Цей ефект особливо проявляється щодо контрольних зразків КЖ-1,8 матеріалу, який залежно від швидкості деформування шкіри зростає у 35–47 раз.

Отже, ефективність об'ємного оздоблювання шкіри проявляється у зменшенні водопомокання при збільшенні швидкості її деформування. Разом з тим, збільшення у п'ять раз швидкості деформування супроводжується зниженням тривалості водопомокання лише в 1,6–1,7 рази.

**Таблиця 2.47 – Динамічне водопомокання шкіри
оздобленої АМК-3**

Зразок шкіри	Водопомокання шкіри, хв, за швидкості деформування зразків, хв ⁻¹			
	24	52	70	120
О-1,8	315	276	243	190
О-2,4	337	298	265	207
КО-1,8	240	226	200	158
КЖ-1,8	9	7	5,5	4

Про взаємодію об'ємно оздобленої шкіри з водою можна отримати додаткову інформацію при дослідженні кінетики її намокання в статичних умовах. При цьому суттєве збільшення маси об'ємно оздобленої шкіри О-1,8 спостерігається тільки після п'ятигодинного її контакту з водою (рисунк 2.14). У той час як контрольні жировані зразки уже через одну годину збільшують свою масу до 75 %, а через добу досягають 160 %, що



Примітка. Шкіра в ряду: 1 – оздоблена АМК-3, 2 – оздоблена АМП, 3 – КЖ-1,8.

**Рисунок 2.14 – Залежність кінетики намокання шкіри
від виду оздоблення**

у 4,2 рази перевищує оздоблену шкіру. Порівняно зі зразками контрольного варіанту КО-1,8 об'ємно оздоблені зразки шкіри мають менше намокання на 33,0 і 17,0 % протягом 5 і 24 год.

Отже, застосування алкенмалеїнової композиції-3 для об'ємного оздоблювання шкіряного напівфабрикату дає можливість суттєво підвищити водостійкість шкіри, особливо щодо тільки жированого шкіряного напівфабрикату.

Результати впливу товщини об'ємно оздобленої шкіри на сорбційно-дифузійний комплекс її характеристик наведені в таблиці 2.48. Із наведених даних видно, що зі збільшенням товщини шкіри дещо підвищується пористість при одночасному суттєвому зниженні повітро- та паропроникності. Порівняно з контрольним варіантом пористість і повітропро-никність оздоблених зразків є вищою при нижчих значеннях паропро-никності. При цьому спостерігається підвищення об'ємного виходу.

Підвищення пористості оздобленої шкіри порівняно зі зразками свідчить про формування більш розвиненої мікропористої фібрилярної структури, що збільшує об'ємний вихід шкіри на 12–18 %. Це сприяє збереженню високодисперсної еластичної структури після сушильно-зволожувальних процесів та операцій.

Збільшення повітропроникності об'ємно оздоблених шкір товщиною 1,8 і 2,4 мм щодо контрольної відповідно у 2,1–2,2 та 1,3–1,5 раз може свідчити про значну кількість наскрізних пор. Разом з тим, вища повітропроникність з бахтарм'яного боку оздоблених шкір свідчить про підвищену його пористість порівняно з контрольною шкірою.

**Таблиця 2.48 – Сорбційно-дифузійні властивості
оздобленої шкіри**

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

Ефект паропроникності об'ємно оздобленої шкіри порівняно з контрольною може бути зумовлений більш складним механізмом сорбції і десорбції парів води при їх транспортуванні. Сорбційно-десорбційний механізм паропроникності може свідчити про наявність значної кількості пор менших розмірів у зразках шкіри О-1.8, що полегшує конденсацію парів води. Водночас це утруднює транспортування парів води через товщу шкіри. Особливості пористої структури об'ємно оздоблених зразків можна пояснити характером зміни гігроскопічності та вологовіддачі оздобленої шкіри, які залежать від товщини і складу композиції АМК-3. Так, вологовіддача шкіри, оздобленої алкенмалеїновою композицією в присутності олеїнової кислоти в 2,0–2,2 рази перевищує контрольний зразок шкіри.

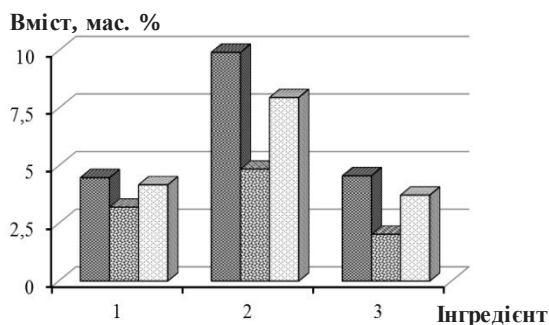
Отже, наведені дані свідчать про суттєвий вплив процесу об'ємного оздоблювання на характер зміни пористої структури шкіри за співвідношенням мікро- і макропор та її гідрофільно-гідрофобний стан. Ефект підвищення гідрофобності оздоблених шкір обумовлений фізико-хімічними особливостями взаємодії інгредієнтів алкенмалеїнової композиції-3 з елементами колагенової структури додубленого напівфабрикату. Встановлено неадекватність зміни властивостей об'ємно оздоблених шкір порівняно з тільки додублено-наповненою їх структурою, які за повітропроникністю, вологовіддачею та об'ємним виходом суттєво перевищують контрольні зразки шкіри.

Аналізуючи вплив товщини оздобленої шкіри на її хімічний склад (таблиця 2.49) можна відзначити, що об'ємно оздоблені шкіри характеризуються більшим вмістом зв'язаних жиркових речовин. При цьому спостерігається більший вміст хімічно зв'язаних жиркових речовин структурою шкіри у випадку меншої її товщини.

Таблиця 2.49 – Хімічний склад оздобленої шкіри

Показник	Зразок шкіри		
	О-1,8	О-2,4	КЖ-1,8
Масовий вміст, %, води	11,26	11,98	12,32
– оксид хрому	4,38	4,32	4,43
– золи	6,53	6,36	6,18
– РЕОР	9,12	8,27	8,34
– зв'язаних жиркових речовин	4,18	3,98	1,32
– голинної речовини	61,57	62,69	65,38

Пошаровий аналіз об'ємно оздобленої шкіри товщиною 2,4 мм (рисунок 2.15) свідчить про те, що жирові речовини як зв'язані, так і незв'язані в найбільшій кількості містяться у лицьовому шарі. Такий характер розподілу жирових речовин зумовлений структурними особливостями сосочкового шару шкіри після руйнуванні луковичь волосу та видалення волосяного покриву. Вміст зв'язаних жирових речовин в сосочковому і бахтарм'яному шарах є більшим в 2,2 та 1,6 рази порівняно з середнім шаром.



Примітка. Шари шкіри: сосочковий – ліворуч, середній – центральний, бахтарм'яний – праворуч; інгредієнти: 1 – оксид хрому, 2 – РЕОР, 3 – зв'язані жирові речовини.

Рисунок 2.15 – Залежність вмісту інгредієнтів від шару шкіряного матеріалу

Отриманий результат може бути зумовлений ефективною дифузією та особливостями взаємодії інгредієнтів оздоблювальної композиції з пористою структурою, особливо лицьового і бахтарм'яного шарів шкіряного напівфабрикату. Водночас спостерігається зменшення вмісту оксиду хрому (III) в середньому шарі шкіри порівняно із зовнішніми шарами на 30–40 %, що зумовлено дифузійними процесами дублення.

Отже, об'ємно оздоблена шкіра характеризується найбільш рівномірним пошаровим розподілом оксиду хрому (III) і найменш рівномірним – зв'язаних жирових речовин з найбільшим їх вміст у лицьовому шарі. При цьому абсолютні значення зв'язаних жирових речовин у оздобленій шкірі є у три рази вищими порівняно з контрольними зразками шкіри.

Експлуатаційні властивості шкіри визначаються, в основному, комплексом їх фізико-хімічних характеристик, особливо в екстремальних умовах. Результати дослідження фізико-механічних властивостей об'ємно оздоблених шкір різної товщини до і після їх контакту з водою наведено в таблиці 2.50.

Таблиця 2.50 – Фізико-механічні властивості шкіри при одновісному деформуванні

Показник	Зразок шкіри		
	О-1,8	О-2,4	КЖ-1,8
Межа міцності, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	23,2/ 20,5
Поява тріщини лицьового шару, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	21,0/20,5
Подовження, %, при 9, 81 МПа	36,0/39,0	34,0/37,8	37,0/42,0
– розриванні	46,0/54,0	43,0/52,0	53,0/63,0
– залишкове	8,7/12,1	9,9/12,9	9,2/22,1
– пружне	37,3/42,9	33,1/39,1	42,8/40,9

Примітка. У чисельнику і знаменнику наведені властивості шкір у сухому і мокрому стані.

Як видно із отриманих даних, зразки оздобленої шкіри після контакту з водою виявляють незначне зниження межі міцності та появи тріщини лицьового шару порівняно з вихідними зразками. Водночас пружна деформація оздоблених зразків товщиною 1,8 і 2,4 мм зростає щодо вихідних зразків на

15 і 18 % відповідно за підвищення залишкового подовження на 39 і 30 %. Слід відзначити, що оздоблені зразки шкір характеризуються підвищенням міцності на 13 %, деформаційних показників на 17–21 % та залишкового подовження на 81 % порівняно з контрольними зразками. Отже, шкіри об'ємно оздоблені композицією АМК 3 у мокрому стані характеризуються підвищеними пружно-пластичними властивостями.

Циклічне обводнення-висушування шкіри аналогічним чином змінює її міцнісні показники при сферичному деформуванні як об'ємно оздоблених, так і тільки жированих зразків після їх контакту з водою (таблиця 2.51).

Таблиця 2.51 – Фізико-механічні властивості об'ємно оздоблених шкір при сферичному деформуванні

Показник	Зразок шкіри					
	вихідної ¹			обводненої-висушеної		
	О-1,8	О-2,4	КЖ-1,8	О-1,8	О-2,4	КЖ-1,8
Міцності шкіри, Н	580/565	730/705	540/475	575	710	570
Міцність лицьового шару шкіри, Н	580/565	720/705	430/380	575	710	420
Подовження, %						
– поява тріщини	59 / 67	52 / 60	32 / 35	60,0	53,0	30,0
– прорив шкіри	59 / 67	52 / 60	43 / 49	60,0	53,0	41,0

Примітка. ¹ У чисельнику і знаменнику наведені властивості шкір у сухому і мокрому стані.

Складне деформування у мокрому стані оздоблених зразків аналогічним чином змінює як показники міцності шкір, так і лицьового шару та їх подовження. При цьому меридіанне

подовження збільшується на 13–15 %, а після висушування їх фізико-механічні показники близькі до значень контрольних зразків. При цьому дещо підвищується міцність шкіри при зниженні меридіанного подовження.

Після контакту об'ємно оздоблених шкір з водою відповідно змінюються її показники жорсткості та пружності. При цьому в більшій мірі зміни проявляються на абсолютних значеннях показників у другому випадку (таблиця 2.52). Відновлення початкової вологості в шкірі при висушуванні майже не впливає на показники жорсткості та пружності оздоблених зразків, а контрольні зразки характеризуються підвищенням цих показників відповідно на 24,0 і 10,0 %. Слід відзначити, що при збільшенні товщини оздоблених шкір у два рази їх жорсткість підвищується в 1,7 рази.

Таблиця 2.52 – Жорсткість і пружність об'ємно оздобленої шкіри після циклічного обводнення-висушування

Зразок шкіри	Шкіра			
	вихідна ¹		обводнена і висушена	
	Ж, сН	П, %	Ж, сН	П, %
О-2,4	36,0 / 24,0	56,0 / 31,0	38,0	59,0
О-1,8	27,0 / 21,0	53,0 / 29,0	29,0	57,0
О-1,2	21,0 / 16,0	51,0 / 26,0	20,0	55,0
КЖ-1,8	29,0 / 15,0	58,0 / 20,0	36,0	64,0

Примітка. ¹ У чисельнику і знаменнику наведені властивості шкір у сухому і мокрому стані.

Отже, відповідно до змін пружно-пластичних властивостей при циклічному обводненні-висушуванні об'ємно оздоблених шкір відбувається ефективне відновлення їх структури.

На основі проведених досліджень комплексу фізико-хімічних та сорбційно-дифузійних властивостей об'ємно оздоблених шкір з використанням композиції АМК-3 розроблена технологія оздоблювання еластичних шкір спеціального призначення (таблиця 2.1). Відповідно до розробленої технології напівфабрикат ВРХ хромового дублення, отриманий за технологією [17] після віджимання і стругання на необхідну товщину нейтралізували до рН розчину 5,8–6,0. Наступне додублювання-наповнювання виконується рослинним екстрактом при коригуванні рН його розчину сульфітом натрію до 5,8–6,0. Об'ємне оздоблювання напівфабрикату виконують на відпрацьованому розчині після підвищення його температури додаванням води з температурою 80–85 °С. Після цього у барабан дозують розраховану кількість реагентів композиції АМК-3. На фініші процесу знижують рН технологічного розчину до 4,0–4,2 алюмокалієвим галуном для фіксації реагентів у напівфабрикаті. При цьому утворюється алюмінат олеїнової кислоти, який забезпечує підвищення ефекту гідрофобізації структури напівфабрикату. Наступні сушильно-зволожувальні операції: віджимання, розведення, сушіння, зволоження, витягування, пресування отриманих шкір виконують за існуючою технологією [16, 17].

Отже, на основі отриманих результатів властивостей шкіряного напівфабрикату на стадії додублювання-жирування, розроблена технологія об'ємного оздоблювання шкіряного напівфабрикату, яка може бути рекомендована для впровад-

ження в технологічний цикл промислового виробництва еластичних шкір спеціального призначення.

Розроблена технологія об'ємного оздоблювання шкіряного напівфабрикату з використанням композиції на основі алкен-малеїнового полімеру апробована в промислових умовах [15]. Для оздоблювання використовують напівфабрикат бичка хромового дублення товщиною 2,2 мм після його додублювання. Параметри процесу об'ємного оздоблювання наведені в таблиці 2.45. Всі подальші процеси і операції до готової шкіри виконані за діючою технологією підприємства. Контрольні зразки відрізнялись від оздоблених шкір процесом жирування, у якому використано емульсію Trupol RA.

Результати порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей оздоблених і контрольних шкір наведені в таблиці 2.53 і на рисунку 2.16 [15]. Як видно із наведених даних таблиці 2.53 оздоблені шкіри за розробленою технологією характеризуються

**Таблиця 2.53 – Фізико-хімічні властивості
об'ємно оздобленої шкіри**

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

вищими значеннями міцності та подовження при менших величинах жорсткості порівняно з контрольними зразками. Результати аналізу хімічного складу отриманих зразків шкіри свідчать про підвищений на 15 % вміст в об'ємно оздоблених шкірах жирowych речовин при практично однаковому вмісті інших визначених речовин. Разом з тим отримана оздоблена шкіра характеризується високим опором водопромоканню при динамічному деформуванні (рисунок 2.16). З наведеного рисунка видно, що при найменшій швидкості деформування оздоблені характеризуються високим опором водопромоканню, який досягає 218 хв. При цьому контрольні зразки шкіри промокають уже за 1,5 хв. Водночас збільшення швидкості деформування зразків оздобленої шкіри у 5 разів викликає зменшення водопромокання тільки у 2,2 рази.

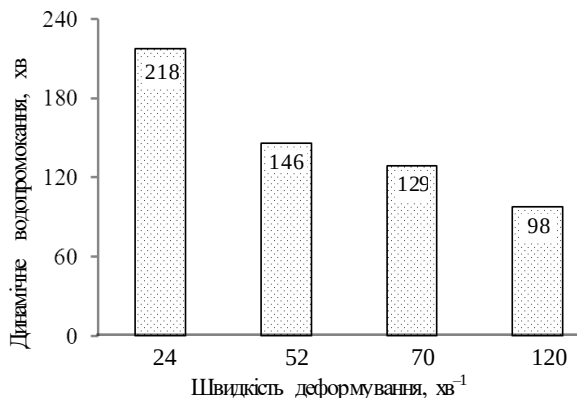


Рисунок 2.16 – Залежність динамічного водопромокання оздобленої шкіри від швидкості деформування

Отже, використання рекомендованої алкенмалеїнової композиції-3 в технологіях об'ємного оздоблювання шкіряного напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби забезпечує

160

формування шкіряних матеріалів підвищеної стійкості до води. Оздоблені шкіри за розробленою технологією за комплексом фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей відповідають вимогам до шкіри для верху взуття ДСТУ 2726-94 і шкір для швейних виробів ДСТУ 3115-95. Технологія оздоблювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення може розглядатись як перспективна при формуванні еластичних шкіряних матеріалів для експлуатації в екстремальних умовах.

2.3.6 Вторинне оздоблювання шкіри з використанням металокомплексного барвника

При експлуатації одягових і галантерейних виробів та в процесах хімічного їх чищення відбувається пошкодження покриття, що виражається у порушенні його цілісності та відшарування. У зв'язку з цим для відновлення покриття і підвищення довговічності виробів необхідно ефективно проведення їх вторинного оздоблення. З цією метою використовуються органічні та водно-органічні розчини нітроцелюлози різного хімічного складу. Окрема нітролак НЦ-573 на основі нітроцелюлози і лак Е-НЦ-5183 на основі динітрату целюлози. При цьому для підвищення експлуатаційних характеристик покриттів на шкірах використовується низка допоміжних реагентів. Слід відзначити, що до складу нітролаків як пластифікуючий агент входить дибутилфталат, який в процесі експлуатації шкіряних виробів дифундує в шкіру. При цьому зменшується пластифікація покривної плівки. У зв'язку з чим виникає необхідність у додатковій пластифікації нітроцелюлозного плівкоутворювача. Для цього як активний пластифікатор-

модифікатор можна використовувати АКЕА завдяки вмісту в молекулах реагенту активних функціональних груп $-NH_3^+$, $-COO^-$, $-OH$ [8].

Для встановлення впливу АКЕА на властивості непігментованих і пігментованих плівок проведений комплекс фізико-механічних досліджень нітроцелюлозних плівок різного хімічного складу (таблиці 2.54, 2.55).

Таблиця 2.54 – **Фізико-механічні властивості модифікованих незабарвлених плівок**

Тип плівки	Показник плівки	Вміст АКЕА, мас. %				
		0	5,0	10	12,5	15,0
НЦ-573	Модуль еластичності, МН/м ²	0,4	0,6	0,9	0,9	0,5
	Межа міцності, МПа	1,7	1,9	2,5	1,9	1,2
	Подовження при розриві, %	55,0	57,0	65,0	60,0	45,0
	Залишкове подовження, %	14,0	12,0	7,0	10,0	20,0
Е-НЦ-5183	Модуль еластичності, МН/м ²	0,9	1,4	1,6	1,7	0,8
	Межа міцності, МПа	3,0	3,6	4,0	4,2	3,4
	Подовження при розриві, %	40,0	50,0	50,0	45,0	35,0
	Залишкове подовження, %	10,0	6,0	9,0	12,0	25,0

З наведених даних таблиці 2.54 видно, що при збільшенні вмісту АКЕА в органічному розчині нітроцелюлози відбувається підвищення всіх фізико-механічних показників за винятком залишкового подовження, що знижується. У подальшому залишкове подовження підвищується. Для плівок отриманих із водно-органічних розчинів екстремальні значення межі міцності та модуля еластичності досягаються при 12,5 % вмісті АКЕА за вищих значень модуля еластичності. Отже, отримані дані свідчать про хімічну активність модифікатора як у випадку

лаку, так і емульсії. Ці ефекти обумовлені пластифікуючою дією алкілкарбокситаноламінів.

При наявності водонерозчинного металокомплексного азобарвника в плівкоутворюючих системах суттєво не змінює залежностей фізико-механічних властивостей отриманих плівок від вмісту модифікатора (таблиця 2.55). Однак, абсолютні міцнісно-деформаційні показники пігментованих нітроцелюлозних плівок підвищуються. Такі ефекти можуть бути обумовлені активною взаємодією сульфогруп металокомплексного барвника з функціональними групами лаків і алкілкарбокситаноламінів.

Таблиця 2.55 – Фізико-механічні властивості модифікованих забарвлених плівок

Тип плівки	Показник плівки	Вміст АКЕА, мас. %				
		0	5,0	10	12,5	15,0
НЦ-573	Модуль еластичності, МН/м ²	0,5	0,6	0,8	0,7	0,4
	Межа міцності, МПа	1,8	2,1	2,3	2,0	1,7
	Подовження при розриві, %	52,0	55,0	60,0	57,0	45,0
	Залишкове подовження, %	15,0	11,0	8,0	12,0	17,0
Е-НЦ-5183	Модуль еластичності, МН/м ²	1,0	1,2	1,3	1,5	0,7
	Межа міцності, МПа	3,2	3,4	3,5	3,7	3,1
	Подовження при розриві, %	36,0	42,0	45,0	48,0	33,0
	Залишкове подовження, %	12,0	10,0	8,0	10,0	20,0

Враховуючи характер залежностей фізико-механічних властивостей нітроцелюлозних систем від вмісту АКЕА більш перспективним можна вважати використання нітролакових пігментованих систем для вторинного оздоблювання шкіряних одягово-галантерейних виробів.

Композицію вторинного покриття (КВП) шкіри готували наступним чином. У реактор з мішалкою заливали розчинник – етилацетат (x_3) і послідовно додавали металокомплексний азобарвник (x_1), розріджувач – етиловий спирт (x_4), пластифікатор АКЕА (x_5) та нітролак НЦ-573 на основі розчину нітроцелюлози (x_2). Інтервали інгредієнтного складу x_i КВП шкіри, отримані на основі попередніх досліджень [32], наведені в таблиці 2.56.

Таблиця 2.56 – Склад композиції вторинного покриття шкіри

x_i	Інгредієнт	Вміст, мас. %, в координатах	
		x_i	z_i
x_1	Металокомплексний барвник	8–24	16–48
x_2	Нітролак НЦ-573	8–24	
x_3	Етилацетат	40–64	50–72
x_4	Етиловий спирт	5–12	
x_5	АКЕА	2,5–12,5	

Оскільки композиції для покривного оздоблювання є багатоінгредієнтними, їх використання неможливе без встановлення оптимального складу, при якому технологічні показники набувають екстремальних властивостей. У зв'язку з цим для спрощення багатокритеріальної оптимізації складу оздоблювальної композиції зменшено обсяг експерименту шляхом зведення задачі п'ятиінгредієнтної до трьохінгредієнтної шляхом переведення x -координат в z -координати. Для цього інгредієнти x_1 та x_2 , що знаходяться у співвідношенні 1/1 і змінюються прямопропорційно, будуть розглядатись як $z_1 = x_1 + x_2$. Експериментально встановлено, що інгредієнти $x_3 + x_4$

знаходяться у прямопропорційній залежності від x_3 (рисунок 2.17). Така залежність описується математичною моделлю $z_2 = 0,154658858 + 0,867709329x_3$ [9]. При цьому $x_4 = z_2 - x_3$, а $z_3 = x_5$. Критеріями оптимізації були наступні фізико-хімічні показники: y_1 – адгезія до мокрої шкіри, г/см; y_2 – стійкість покриття до тертя, оберти; y_3 – покривна здатність, г/м².

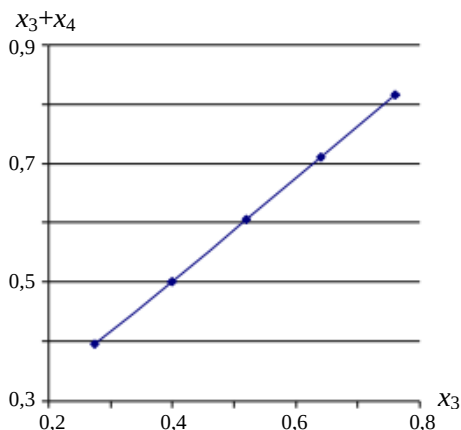


Рисунок 2.17 – Залежність кількості розчинника і розріджувача від вмісту розчинника

Для оптимізації складу оздоблювальної композиції вибрали математичну модель Шеффе, отриману за модифікованим синтезом плану методом Макліна-Андерсона та функцію бажаності Харінгтону. При цьому моделювання властивостей k -інгредієнтної композиції проведено в позначеннях перетвореної змінної $\bar{z} = (z_1, z_2, \dots, z_{k-2})$ за умови (2.1) при використанні моделі неповного третього порядку (2.12) в позначеннях z . Згідно з наведеним вище, z -план синтезували у обмеженій ділянці (2.3) неподібній симплексу (таблиця 2.57) з точок-кандидатів.

Таблиця 2.57 – Ділянка експерименту в z -координатах

z_i	Дозволені межі експерименту	
	g_i	h_i
z_1	0,160	0,480
z_2	0,5	0,72
z_3	0,025	0,125

Точки-кандидати, знаходимо за методом Макліна-Андерсона [39], що включає етапи, наведені в пункті 2.3.5. При цьому точки-кандидати, що відповідають r -мірним граням, розрахованим за вище наведеним алгоритмом, наведені в таблиці 2.58.

Таблиця 2.58 – Точки-кандидати в z -координатах

Дослід	z_1	z_2	z_3	Вершини для r -мірних граней	Однаковий вміст інгредієнтів
1	0.3750	0.5000	0.1250		
2	0.2550	0.7200	0.0250		
3	0.4750	0.5000	0.0250		
4	0.1600	0.7150	0.1250		
5	0.1600	0.7200	0.1200		
6	0.4250	0.5000	0.0750	1, 3	z_2
7	0.2675	0.6075	0.1250	1, 4	z_3
8	0.2075	0.7200	0.0725	2, 5	z_2
9	0.3650	0.6100	0.0250	2, 3	z_3
10	0.1600	0.7175	0.1250	4, 5	z_1
11	0.2860	0.6310	0.0840	Загальний центроїд	

Примітка. Вершинам багатогранника відповідають точки $i = 1-5$ з таблиці 2.58; r -мірним граням – $i = 6-10$.

Отже, D -оптимальний план складений за даними таблиці 2.58 наведений в таблиці 2.59.

Таблиця 2.59 – План експерименту в z -, x -координатах

Дослід	План в координатах								y_i
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
1 (1)	0.375	0.5	0.125	0.188	0.188	0.398	0.102	0.125	y_1
2 (2)	0.255	0.72	0.025	0.128	0.128	0.652	0.069	0.025	y_2
3 (3)	0.475	0.5	0.025	0.238	0.238	0.398	0.102	0.025	y_3
4 (4)	0.16	0.715	0.125	0.08	0.08	0.646	0.069	0.125	y_4
5 (6)	0.425	0.5	0.075	0.213	0.213	0.398	0.102	0.075	y_5
6 (7)	0.268	0.608	0.125	0.134	0.134	0.522	0.086	0.125	y_6
7 (9)	0.365	0.61	0.025	0.183	0.183	0.525	0.085	0.025	y_7

Примітка. В дужках розташовані точки-кандидати (таблиця 2.58), що формують D -оптимальний план.

При реалізації плану експерименту (таблиця 2.59) варіанти підготовленої композиції для покривного оздоблювання наносили на поверхню зразка одягової шкіри плюшевою щіткою за кімнатної температури до повної покривності. Зразки витримували за температури 60 ± 3 °C до постійної маси. Результати реалізації робочого плану в x -координатах наведені в таблиці 2.60.

Таблиця 2.60 – Результати експерименту

Результат	Дослід						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	103	142	97	203	110	138	107
y_2	208	163	215	117	210	165	180
y_3	1650	1360	620	1130	1320	1470	1710

За експериментальними даними таблиць 2.60 і 2.61 розраховані на ЕОМ математичні моделі виду (2.13) у z -координатах:

$$\begin{aligned}\hat{y}_1 &= 682.4929217z_1 + 246.6747555z_2 + 2686.449762z_3 - 983.8353544z_1z_2 - \\ &\quad - 5400.67403z_1z_3 - 4711.749036z_2z_3 + 9601.348059z_1z_2z_3; \\ \hat{y}_2 &= -29253.08048z_1 - 6809.169548z_2 - 86946.76525z_3 + 72649.50006z_1z_2 + \\ &\quad + 336997.3567z_1z_3 + 156836.8696z_2z_3 - 525814.7132999999z_1z_2z_3 \\ \hat{y}_3 &= -429.6268192z_1 + 56.11946876z_2 - 2763.067991z_3 + 1109.014701z_1z_2 + \\ &\quad + 13089.38493z_1z_3 + 6295.897045z_2z_3 - 26178.76985z_1z_2z_3\end{aligned}$$

Перевірена адекватність цих моделей за t -критерієм (2.16) підтверджена додатковими дослідями 8–10 (таблиця 2.61) у двох паралельних експериментах.

Таблиця 2.61 – Значення вихідної змінної
у контрольних дослідях

Дослід	План			Результат					
	z_1	z_2	z_3	y_1		y_2		y_3	
8	0,32	0.5	0.125	132	130	179	183	1590	1610
9	0,24	0.72	0.025	159	157	166	160	1330	1360
10	0,4	0.5	0.025	102	109	215	219	1580	1550

Отримані математичні моделі використані для багатокри-теріального пошуку оптимального складу оздоблювальної композиції для ефективного формування вторинного покриття на одягово-галантерейних шкірах за допомогою узагальненої функції бажаності (2.8). При цьому функцію бажаності складено в z -координатах за отриманими моделями з врахуванням обмежень на вихідні змінні, що відповідають найгіршому та найкращому значенню: y_1 – 130 і 110, y_2 – 180 та 210, y_3 – 1600 і 1700. Оптимальний склад оздоблювальної композиції отримали методом сканування [9] з кроком 0,01 в z -координатах при $z_1 = 0.6099999$, $z_2 = 0.025$, $z_3 = 0.365$. Після приведення отриманих значень до фактичного складу композиції маємо наступний її

інгредієнтний склад в x -координатах, мас. долей: $x_1 = 0.1825$, $x_2 = 0.1825$, $x_3 = 0.5248$, $x_4 = 0.0852$, $x_5 = 0.025$. Водночас вихідні змінні мають значення: $y_1 = 180.0$, $y_2 = 1.7 \cdot 10^3$, $y_3 = 107.0$ при функції бажаності $D = 0,53$.

Отже, в результаті реалізації синтезованого D -оптимального плану методом Макліна-Андерсона з наступною його модифікацією отримані адекватні математичні моделі, на основі яких з використанням функції бажаності Харінгтону оптимізовано склад композиції. При цьому оптимізований склад композиції включає, мас. %: полігексаметиленгуанідін- β -нафтолсульфанілову кислоту хлориду барію – 18.25, нітролак НЦ-573 – 18.25, етилацетат – 52.48, етиловий спирт – 8.52, алкілкарбокситанолоаміни – 2.5. Оптимізована композиція забезпечує наступні фізико-механічні показники вторинного покриття на шкірі: адгезію до мокрої шкіри – 180,0 г/см, стійкість покриття до тертя – $1,7 \cdot 10^3$ обертів, покривну здатність – 107,0 г/м².

Результати визначення властивостей отриманого покриття на зразках одягових шкір та аналогічного покриття у відсутності пластифікуючого реагенту АКЕА наведені в таблиці 2.62.

Таблиця 2.62 – Фізико-хімічні властивості покриття шкіри після вторинного оздоблювання

Властивість покриття	Технологія	
	розроблена	контрольна
Покривна здатність, г/м ²	130	150
Товщина, мг/дм ²	24	32
Адгезія, г/см, до шкіри сухої	360	270
– мокрої	180	130
Стійкість до згинання, бали	4	3
Стійкість до тертя, оберти, сухого	1500	1400
– мокрого	400	250

За фізико-механічними показниками і покривною здатністю оздоблювальне покриття за розробленою технологією переважає контрольні зразки, особливо це стосується адгезії до шкіри та стійкості до тертя у мокрому стані. Ці результати свідчать про перспективність такої технології для практичного використання.

Розроблений склад оздоблювальної композиції використаний у технології відновленні покриття на одягових виробих зі шкіри (таблиця 2.63) у виробничих умовах підприємства АТ хімічної чистки, фарбування одягу та обробки хутра Оксамит, Україна (м. Київ) [10].

Таблиця 2.63 – Технологія відновлення покриття шкіри

Процес	Обладнання	Параметри процесів	Режим роботи
1 Видалення покриття	щітка	–	одне нанесення
2 Сушіння	сушильна камера	температура 27–28 °С, відносна вологість повітря $60 \pm 5\%$	10–15 хв
3 Нанесення покривної композиції	Розпилювальний пістолет	витрати композиції $53 \pm 3 \text{ г/м}^2$	перше нанесення
4 Сушіння	сушильна камера	аналогічно 2	10 хв
5 Нанесення покривної композиції	Розпилювальний пістолет	витрати композиції $53 \pm 3 \text{ г/м}^2$	друге нанесення
6 Сушіння	сушильна камера	аналогічно 2	10 хв

Згідно з наведеною технологією для видалення попереднього покриття поверхню шкіряного одягу перед його відновленням обробляли сумішшю етилового спирту і бутилацетату в співвідношенні 1:1. Потім шкіряні вироби сушили на вішалках для одягу в сушильній камері при указаному в таблиці 2.63 режимі протягом 10–15 хв. Після цього на лицеву поверхню шкіряного одягу наносили оздоблювальну композицію оптимізованого складу розпилювальним пістолетом у два прийоми у взаємно перпендикулярних напрямках з наступним сушінням після кожного нанесення.

Контрольним варіантом було нітроцелюлозне покриття (таблиця 2.64), яке також наносили у два прийоми. Сушіння нанесеного покриття виконували у сушильній камері згідно режиму, указаному в таблиці 2.41, протягом однієї години. Потім наносили закріплювальну композицію з наступним підсушуванням у сушильній камері протягом 10 хв.

Таблиця 2.64 – Композиційний склад для відновлення покриття одягової шкіри на АТ Оксамит

Інгредієнти	Вміст, мас. %
Покривна композиція	
Акрилова емульсія МБМ-3	75,0
Барвакрил № 1	25,0
Пігментний концентрат	20,0
Закріплення	
Нітролак НЦ-573	100,0
Бутилацетат	150,0
Етиловий спирт	150,0

Розроблена композиція для відновлення покриття на шкіряному одязі забезпечує отримання на ньому вторинного покриття з підвищеними фізико-хімічними показниками (таблиця 2.65). Зокрема, опір до сухого і мокрого тертя перевищує у 2,8–3,2 та 2,0–2,1 разів відповідні показники контрольної технології. При цьому покривна здатність запропонованої композиції в 1,7 рази є вищою, що сприяє формуванню на шкіряних виробах тоншої в 1,4 рази покривної плівки.

Таблиця 2.65 – **Фізико-хімічні властивості покриття натуральної шкіри**

Показник	Технологія	
	розроблена	промислова
Покривна здатність, г/м ²	106,0–112,0	180,0–190,0
Товщина, мг/дм ²	22,0–24,0	32,0–34,0
Адгезія, г/см, до шкіри сухої	365,0–390,0	300,0–350,0
– мокрої	180,0–210,0	170,0–190,0
Стійкість до згинання, бали	4	4
Стійкість до тертя, оберти, сухого	1600–1700	500–600
– мокрого	400–500	200–240

Отже, оптимізована оздоблювальна композиція дає можливість ефективно формувати вторинне покриття на еластичних шкірах і може бути застосована для відновлення одягово-галантерейних, в основному, шкіряних виробів після їх експлуатації чи хімічного чищення. Відновлені одягово-галантерейні вироби відповідають вимогам до шкір для швейних виробів ДСТУ 3115-95. Особливо слід відзначити дотримання вимог до екологічної безпеки довкілля в процесі вторинного відновлення споживних властивостей одягово-галантерейних виробів при використанні значних об'ємів органічних розчинників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білінський С. О., Данилкович А. Г. Застосування нано-SiO₂ в технології виробництва еластичних шкір. *Наукові праці НУХТ*. 2019. Т. 25, № 2. С. 48–57.
2. Бондарєва А., Мокроусова О. Формування фізико-механічних властивостей полімер-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Товари і ринок*. 2020, № 2. С. 97–109.
3. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Розробка та використання гібридних пігментів у покривному оздобленні шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020, № 2. С. 26–35.
4. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т. Ефективні екологоорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів: монографія / за ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ Успіху, 2018. 352 с.
5. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
6. Данилкович А. Г., Білінський С. О., Кудзієва А. Ю. Використання вискодисперсного оксиду кремнію в технології виготовлення шкіряного напівфабрикату. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016, № 6. С. 112–116.
7. Данилкович А. Г., Білінський С. О. Інноваційні технології виробництва еластичних шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2018. Т. 24, № 6. С. 32–41.
8. Данилкович А. Г., Браїло А. С., Омельченко Н. В. Властивості нітроцелюлозних плівок, модифікованих

алкілкарбоксиетаноламіном. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2010. № 1. С. 231–233.

9. Данилкович А. Г., Браїлко А. С., Омельченко Н. В. Підвищення якості вторинного покриття шляхом оптимізації покривної композиції. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2010, № 3. С. 129–134.

10. Данилкович А. Г., Браїлко А. С., Омельченко Н. В. Формування споживних властивостей нітроцелюлозного покриття натуральної шкіри з використанням алкілкарбоксиетаноламінів. *Проблеми легкої і текстильної промисловості України*. 2010, № 1(16). С. 12–15.

11. Данилкович А. Г., Василюк О. В., Оленко О. М. Оптимізація складу пігментного концентрату з використанням шкіряного порошку. *Вісник КНТЕУ*. 2005. № 5. С. 78–87.

12. Данилкович А. Г., Жигецький О. Г. Формування поліуретанового покриття на овчині шубній. *Проблеми легкої і текстильної промисловості України*. 2001, № 5.

13. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра / За ред. А. Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2015. 320 с.

14. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Формування взуттєвої шкіри зі спилку шкур свиней. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2023. Т. 2, № 1(317). С. 82–86.

15. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Формування гідрофобізованих шкіряних і хутрових матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2020, Т. 26, № 5. С. 32–40.

16. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / під ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
17. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
18. Данилкович А. Г. *Практикум з хімії та технологій* : навч. посібник. Київ : Фенікс, 2006. 338 с.
19. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Вплив оздоблювання на експлуатаційні властивості матеріалів. *Вісник НТУ України «КПІ ім. І. Сікорського»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2023. № 2(22), 69–75. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/24117>.
20. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Ліщук В. І. Полімерні композиції для формування покриття на шкірах. *Наукові праці НУХТ*. 2021. Т. 27, № 5. С. 13–20. DOI: 10.24263/2225-2924-2021-27-5-4.
21. Данилкович А. Г., Шахновський А. М. Розроблення наповнювально-гідрофобізуючої композиції у виробництві велюру зі шкурок нутрії: досвід багатопараметричної оптимізації. *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку: зб. наук. статей*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2020. С. 161–168.
22. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 1996. 19 с.
23. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.

24. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. *Технологія шкіри та хутра*. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.

25. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Луцик Р. В. Шкіряний напівфабрикат. Дослідження сорбційних властивостей і пористої структури. *Вісник КНУТД*. 2010, № 4. С. 265–271.

26. Луцик Р. В., Малкін Е. С., Абаржі І. І. Тепло- і масообмін при обробці текстильних матеріалів. Київ: Манускрипт, 1993. 344 с.

27. Оленко Л. М., Данилкович А. Г. Вплив шкіряного порошку на властивості композиційних полімерних матеріалів. *Вісник КНУТД*. 2005, № 2. С. 81–86.

28. Охмат О. А., Бондарева А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : колективна монографія ; за ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ успіху, 2020. С. 305–314.

29. Деклараційний патент на корисну модель UA № 8638 Україна, МПК C14C 11/00. Склад пігментного концентрату / Данилкович А. Г., Оленко Л. М., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є., Ковтуненко О. В.; заявник і патентовласник: *КНУТД, ПУСКУ*. № u200500796; заявл. 28.01.2005. опубл. 15.08.2005. Бюл. № 8.

30. Деклараційний патент на корисну модель UA № 9353 Україна, МПК C14C 11/00. Спосіб оздоблювання спилку / Оленко Л. М., Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є., Ліщук В. І.; заявник і патентовласник: *КНУТД, ПУСКУ*. № u200502759; заявл. 25.03.2005. опубл. 15.09.2005. Бюл. № 9.

31. Патент на корисну модель UA № 38472 Україна, МПК C14C 9/00. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, 176

хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І.; заявник і патентовласник: *КНУТД*. № u200810214; заявл. 08.08.2008; опубл. 12.01.2009. Бюл. № 1.

32. Патент на корисну модель UA № 41859 Україна, МПК C09B 45/00, C09B 67/00. Композиція для фарбування шкіри / Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Браїлко А. С.; заявник і патентовласник: *КНУТД*. № u200900498; заявл. 23.01.2009; опубл. 10.06.2009. Бюл. № 11.

33. Патент на корисну модель UA № 134919 Україна МПК C14C 3/00. Спосіб гідрофобізації-жирування еластичних шкір / Данилкович А. Г.; заявник і патентовласник: *КНУТД*. № u 2018 13068; заявл. 29.12.2018; опубл. 10.06.2019. Бюл. № 11.

34. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК C14C 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Бондарева А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: *КНТЕУ*. № 202003432; заявл. 05.06.2020; опубл. 12.10.2020.

35. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ. <https://studfile.net/preview/5199254/page:14/> (Дата звернення 31.01.2025).

36. Технічні вимоги на виготовлення шапки зимової парадно-вихідної та шапки зимової повсякденної / Затв. командувач національної гвардії України генерал-полковник Аллеров Ю. В. 31.01.2018. Київ. 17 с.

37. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena, Okhmat Olena. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Solid State Phenomena*. 2021, Vol. 320. P. 198–203. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.320.198>.

38. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena. The acrylic/montmorillonite nanocomposites for leather finishing. *ICAMS Proceedings of the International conference on Advanced Materials and Systems*. 2020. P. 43–47. <https://doi.org/10.24264/icams-2020.I.3>.

39. Danylkovych A. H., Korotych O. I. Optimization of Leather Filling Composition Containing SiO₂ Nanoparticles. USA: *JALCA*. 2019, V. 114. P. 333–343. <http://leatherchemists.org/index.php/the-alca-journal/>.

40. Danylkovych A., Lischuk V. Zhyhotsky O. Structuring of collagen of the dermis during rawhide formation. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11, No. 1. P. 81–91.

41. Danylkovych A., Sanginova O., Shakhnovsky A. Towards optimisation of hydrophobizing composition in the fur production. *Modern scientific researches*. 2021, Is. 15/Part 1. P. 89–97. DOI: 10.30889/2523-4692.2021-15-01-035.

42. Danylkovych A., Khliebnikova N. A comprehensive analysis of consumer properties of nutria velour hydrophobicized with alkenmalein-acrylsyntane composition. *EEJET*. 2019, 3/6 (99). P. 31–36. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/14144>.

43. Danylkovych A., Khliebnikova N. Formation of hydrophobized nutria velour. *News of the National Acad. of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chem. and techn.* 2020, № 5. 46–54. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/16184>.

44. Danylkovych A., Lischuk V. Development of a composition for footwear using secondary recycled materials. *Technology audit and production reserver*. 2025. №3. C.12–16 (085). DOI: 10.15587/2706-5448.2025.331627.

45. Mokrousova O., Pleten O., Kasyan E. Pigment concentrate with montmorillonite for leather coat finishing. *Innovations in clothes and footwear*. M. Pawlowa and I. Frydrych (ed.). Radom, 2010. P. 391–396.

46. Resource-saving technologies for the production of elastic leather materials: collective monograph / edited by A. Danylkovych and O. Korotych. Riga, Latvia: "Baltija Publishing", 2020. 420 p.

Наукове видання

ДАНИЛКОВИЧ Анатолій Григорович
МОКРОУСОВА Олена Романівна

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
ПРОЦЕСІВ ФІНІШНОГО ФОРМУВАННЯ
ШКІРЯНО-ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Редактор *А. Г. Данилкович*
Відповідальний за поліграфічне виконання *Л. Л. Овечкіна*

Підп. до друку 17.09.2025 р. Формат 60х84 1/16.
Ум. друк. арк. 10,46. Облік. вид. арк. 8,19. Наклад 300 пр. Зам. 2300.

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

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