МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Заєць А. В., Андреєва О. А.

РІДИННЕ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ АКРИЛОВИМ ПОЛІМЕРОМ ТА МОДИФІКОВАНИМИ ЖИРАМИ

Монографія

Київ 2026

УДК 675.024.7:678.744
З-16

Рецензенти:

Бессарабов В. І. – д-р техн. наук, проф., директор Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАН України;

Носенко Т. Т. – д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів Національного університету харчових технологій;

Саблій Л. А. – д-р техн. наук, проф., професор кафедри біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Рекомендовано до видання
Вченою радою Київського національного університету
технологій та дизайну

(Протокол № від листопада 2026)

Заєць А. В., Андреєва О. А.
З-16 Рідинне оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами : моногр. / за заг. ред. Андреєвої О. А. Київ : КНУТД, 2026. 144 с.
ISBN 978-617-7763-75-7

Вирішено важливу науково-технічну проблему – розроблено ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням інноваційного підходу, що забезпечує конкурентоспроможність готової продукції при більш ефективному використанні дефіцитних сировинно-матеріальних ресурсів, ощадливому відношенні до навколишнього середовища. Суть підходу у застосуванні нової серії промислових засобів – полімерної сполуки, похідної акрилової кислоти, для додублювання-наповнювання та модифікованих жирів для жирування, уникаючи ускладнень традиційних акрилових смол із фарбуванням, жируванням та властивостями шкіри.

Монографія призначена для спеціалістів та науковців, які працюють в галузі легкої промисловості, хімічної технології і споріднених сферах економіки, й може бути корисною для здобувачів вищої освіти, які навчаються за спеціальностями G1 Хімічні технології та G15 Технології легкої промисловості.

УДК 675.024.7:678.744

ISBN 978-617-7763-75-7

© А. В. Заєць, О. А. Андреєва, 2026

© КНУТД 2026

ЗМІСТ

ВСТУП …… 5
Розділ 1. **ТРАДИЦІЙНІ ПІДХОДИ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ В ГАЛУЗІ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР** 8
1.1. Сучасний стан та майбутнє шкіряної промисловості ……... 8
1.2. Традиційне уявлення про рідинне оздоблення шкір …… 16
1.3. Сучасні розробки з удосконалення рідинного оздоблення шкір ……... 23
Висновки до розділу 1 ……. 35
Список використаних джерел до розділу 1 …… 36
Розділ 2. **ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ** ……... 43
2.1. Загальна методологія дослідження …… 43
2.2. Методи дослідження будови та властивостей матеріалів … 44
2.3. Методи планування експерименту та статистичного оброблення експериментальних даних …….. 50
2.4. Характеристика застосованих матеріалів …….. 51
2.4.1. Желатин як модель та похідна колагену …… 51
2.4.2. Шкіряний напівфабрикат та готова шкіра ……. 52
2.4.3. Хімічні матеріали ……. 53
Висновки до розділу 2 ……. 55
Список використаних джерел до розділу 2 …… 56
Розділ 3. **ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКРИЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ** …… 60
3.1. Оцінювання фізико-хімічних властивостей акрилових полімерів …….. 60
3.2. Спектроскопічні дослідження будови акрилових полімерів …….. 62
3.3. Спектроскопічні дослідження системи «желатин-акриловий полімер» …… 63
3.4. Визначення технологічних можливостей акрилових полімерів …….. 66
Висновки до розділу 3 ……. 70

Список використаних джерел до розділу 3 ……... 71
Розділ 4. **ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ** ……. 73
4.1. Оцінювання основних властивостей модифікованих жирів 73
4.2. Дослідження емульсій модифікованих жирів …….. 77
4.2.1. Визначення типу та стійкості жирових емульсій …… 79
4.2.2. Визначення розміру та заряду частинок жирових емульсій 82
4.2.3. Визначення поверхневого натягу жирових емульсій …….. 87

4.2.4. Вплив температурного режиму на властивості жирових емульсій ……... 89
4.3. Спектроскопічні дослідження будови модифікованих жирів ……. 91
4.4. Спектроскопічні дослідження системи «желатин-модифікований жир» …….. 95
Висновки до розділу 4 …… 98
Список використаних джерел до розділу 4 …… 100
Розділ 5. **РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ АКРИЛОВИМ ПОЛІМЕРОМ ТА МОДИФІКОВАНИМИ ЖИРАМИ** ……. 104
5.1. Дослідження можливості спільного використання акрилового полімеру та модифікованих жирів під час рідинного оздоблення ……. 104
5.2. Математичне моделювання аналіз процесу рідинного оздоблення з використанням акрилового полімеру та модифікованих жирів ……. 109
5.3. Визначення раціональних параметрів рідинного оздоблення шкір за методом багатокритеріальної компромісної оптимізації ……... 115
5.4. Ресурсозберігаюча технологія рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату ……. 117
Висновки до розділу 5 …… 125
Список використаних джерел до розділу 5 …… 126
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ……... 127
ДОДАТКИ …… 129

ВСТУП

В умовах сьогодення важливим аспектом розвитку шкіряного виробництва України є розроблення нових ресурсозберігаючих та екологічно орієнтованих технологій виробництва натуральних шкір сучасного асортименту при раціональному використанні природних ресурсів.

У череді процесів та операцій шкіряного виробництва рідинному оздобленню відведена особливо відповідальна місія, яка полягає у необхідності збереження та закріплення результатів попередніх (підготовчої та переддубильно-дубильної) стадій оброблення шкіри, з одного боку, подальшого, післядубильного формування її структури та споживчих властивостей, з іншого. Особливо враховуючи те, що у наш час не завжди проводиться традиційне заключне оздоблення шкір у вигляді покривного фарбування через використання більш інноваційних методів нанесення лазерного візерунку, вишивки, аплікації і та ін.

Ефективність рідинного оздоблення залежить від багатьох чинників, у тому числі від виду та природи хімічних матеріалів. Відсутність або невисока якість вітчизняних хімічних матеріалів змушує виробничників використовувати продукцію іноземних фірм та компаній, інформація про будову та властивості якої невідома або іноді не відповідає реальності. Така ситуація не сприяє усвідомленому керуванню технологічним процесом на окремо взятому підприємстві, сталому розвитку шкіряної промисловості в цілому.

У публікаціях останніх років зазначено переваги використання для рідинного оздоблення поліакрилатів та модифікованих жирів. Водночас, є окремі згадки про те, що шкіряний напівфабрикат, додублений акриловими полімерами, має нижчу інтенсивність кольору та гірші структурні властивості (міцність, пружно-пластичні характеристики) через високу аніонну активність цих сполук, яка змінює катіонну поверхню шкіри, викликаючи меншу взаємодію барвників та жирувальних агентів зі шкірою.

Таким чином, актуальним залишається розроблення технології рідинного оздоблення шкір для верху взуття з обґрунтованим використанням сучасних ефективних хімічних матеріалів, що забезпечить випуск конкурентоспроможної продукції при зменшенні витрат сировинних та матеріальних ресурсів, шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

В основу роботи покладено доробок вітчизняних та іноземних вчених, які займалися удосконаленням способів формування структури та споживчих властивостей шкіри на різних етапах її виробництва, у тому числі під час рідинного оздоблення: М. П. Котова, І. Т. Шкаранди, В. А. Журавського, А. А. Горбачова, А. Г. Данилковича, О. А. Андреєвої, О. Р. Мокроусової, В. П. Плаван, О. А. Охмат, Л. А. Майстренко, Н. В. Первої, Anthony D. Covington, A. Candas Adiguzel Zengin, Virgilijus Valeika, Domenico Castiello та багатьох інших, а також усталені підходи в галузі фізики та хімії волокнистого колагену, орієнтовані на формування його структури та властивостей у напряму виготовлення шкіряних матеріалів з бажаними характеристиками.

Метою даного дослідження є розроблення ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, призначеного для виробництва конкурентоспроможних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (ВРХ), через застосування сучасних засобів у вигляді полімерної сполуки на основі акрилової кислоти для додублювання-наповнювання та модифікованих жирів для жирування, уникаючи проблем традиційних акрилових смол із фарбуванням, жируванням та властивостями шкіри.

Для реалізації зазначеної мети поставлено і вирішено такі завдання:

- проаналізувати літературу для обґрунтування наукового напряму, визначити мету, завдання, об’єкт і предмет дослідження;
- окреслити загальну методологію дослідження;
- оцінити особливості будови та основні фізико-хімічні властивості задіяних у роботі сучасних хімічних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату;
- дослідити особливості взаємодії в системі «колаген – хімічний матеріал», де в ролі хімічного матеріалу використано акриловий полімер та модифікований жир;
- визначити технологічні можливості цих матеріалів;
- розробити раціональні технологічні параметри рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття із сировини великої рогатої худоби;
- дослідити вплив умов оброблення на перебіг процесів рідинного оздоблення, властивості шкіряного напівфабрикату та готової шкіри;
- провести промислову апробацію результатів роботи.

Об’єкт дослідження – процеси рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату для верху взуття з використанням акрилових полімерів для додублювання-наповнювання та модифікованих жирів для жирування.

Предмет дослідження – технологія рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами, орієнтована на цілеспрямоване формування структури й властивостей дерми під час процесів додублювання-наповнювання та жирування, а також зазначені вище матеріали.

Поставлені в роботі завдання вирішено за допомогою традиційних фізико-хімічних та сучасних інструментальних методів аналізу: інфрачервоної та кореляційної спектроскопії, хроматографії, оптичної та електронної мікроскопії, планування експерименту, математичної статистики.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень розроблено й обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, які дали змогу розробити ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами. При цьому:

** упереше:*

- встановлено закономірності, що відбуваються в системі «желатин – акриловий полімер» і базуються на взаємодії кисневмісних (карбоксильних, карбонільних та гідроксильних) груп акрилового полімеру з азотовмісними та

гідроксильними групами желатину як похідної та моделі колагену;

- установлено закономірності, що відбуваються в системі «желатин-модифікований жир» і базуються на взаємодії сірко-, фосфо- та кисневмісних груп модифікованих жирів з азотовмісними та гідроксильними групами желатину;

- одержано математичну модель рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням акрилового полімеру та модифікованих жирів, яка розкриває вплив витрати цих реагентів на вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, подовження при напруженні 10 МПа та вихід по площі;

**удосконалено:*

- технологічні параметри рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату у напряму підвищення ефективності фарбувально-жирувальних процесів і покращення властивостей шкіри завдяки обгрунтованому використанню акрилового полімеру в додублюванні-наповнюванні та модифікованих жирів у жируванні;

** набули подальшого розвитку:*

- інноваційні підходи до формування структури та бажаних властивостей шкіри під час рідинного оздоблення.

Практичне значення отриманих результатів полягає у: розробленні ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби, що дає змогу отримати високоякісні шкіряні матеріали в процесі раціонального використання сировинних та матеріальних ресурсів, зменшення екологічного навантаження на довкілля. Це підтверджено результатами промислової апробації в умовах Баришівського шкіряного підприємства ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН».

Використання розробленої технології не вимагає переоснащення виробництва або додаткового технологічного обладнання, розширює асортимент хімічних матеріалів, покращує екологічний стан навколишнього середовища. Очікуваний економічний ефект від упровадження нової технології становить 443,0 грн на 100 $м^2$ готових шкір лише завдяки економії хімічних матеріалів та відповідному зменшенню собівартості шкір хромового методу дублення для верху взуття з натуральною лицьовою поверхнею.

Розділ 1

ТРАДИЦІЙНІ ПІДХОДИ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ В ГАЛУЗІ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР

1.1 Сучасний стан та майбутнє шкіряної промисловості

Важливим елементом у структурі легкої промисловості як в усьому світі, так і в Україні, є виробництво натуральної шкіри. Шкіряна промисловість випускає продукцію проміжного споживання для виробництв промислових і соціально значимих товарів легкою промисловістю, автомобілебудуванням, меблевою галуззю, для протезування. Вона є проміжною ланкою між сільським господарством і виробництвом готової продукції, а тому Уряд повинен бути зацікавленим у збереженні та розбудові технологічного ланцюжка виробництва шкіряних матеріалів.

З урахуванням сучасних реалій воєнного стану існує потреба в соціально-економічному відновленні і розвитку промисловості країни після закінчення воєнних дій. Наукові засади відновлення промислового розвитку зазначені у фундаментальній доповіді, підготованій науковцями Інституту економіки та прогнозування Національної академії наук України [1]. У доповіді обґрунтовано те, що одним із стратегічних пріоритетів галузевого розвитку промисловості має бути легка промисловість, яка забезпечує виробництво конкурентоспроможних товарів, що здатні задовольнити попит на внутрішньому ринку та збереження експортного потенціалу, а також створює високоефективні та гнучкі робочі місця для повоєнної відбудови. Це дозволить не лише зберегти наявний потенціал, але й домогтися його відродження на новому технологічному та науково-інноваційному рівні.

Неостаточну оцінку наслідків воєнного вторгнення РФ для галузей промисловості, в тому числі легкої, і наголос на її адаптивності зазначено у роботі [2]. Разом з тим, в експертно-аналітичній доповіді вчених-економістів та вчених-технологів Київського національного університету технологій та дизайну серед пріоритетів галузевого розвитку легка промисловість розглядається як галузь, що відповідає таким критеріям як наявність високого потенціалу ефективності та інноваційності, вагомого соціального значення, а також як галузь з легким доступом для малого і середнього бізнесу, здатна швидко адаптуватися до змін середовища й оперативно реагувати на його потреби [3].

Авторами запропоновано комплекс методичних та організаційних заходів щодо посилення впливу державної політики на забезпечення підвищення ефективності розвитку легкої промисловості у зв’язку із вступом України до СОТ та активізацією процесу створення зони вільної торгівлі з ЄС. Так, зазначається, що «…Важливим заходом на шляху розвитку інноваційної та наукової діяльності легкої промисловості має стати впровадження нових ресурсозберігаючих технологій виготовлення виробів із натуральної шкіри та хутра, штучних і декоративно-оздоблювальних матеріалів з метою створення

безпечного й комфортного середовища проживання людини. Ситуація, що погіршується, вимагає якісної та прискореної модернізації галузі легкої промисловості та її інфраструктури з використанням кластерних підходів, широкого застосування кращих світових та вітчизняних досягнень у галузі техніки і технології текстильного, швейного, хутрового і шкіряно-взуттєвого виробництва, в тому числі нанотехнологій і нанопродуктів. Створення кластерів, які ґрунтуються на консолідації зусиль окремих учасників з метою досягнення конкурентних переваг та впровадження інновацій в умовах невизначеності та глобалізації економіки, буде забезпечувати синергетичний ефект та розвиток не тільки членів кластеру, а і регіону в цілому» [3].

Враховуючи перспективи євроінтеграції та вимоги відповідності відновлення легкої промисловості Цілям сталого розвитку, у дослідженні [4] зазначено основні завдання з відновлення виробництв шкіряної промисловості:

- розвиток вітчизняних виробництв сировинних ресурсів (шкіри), а також стимулювання зниження залежності від імпорту сировини (хімічні реагенти, барвники та нитки) та матеріалів проміжного споживання та розвиток виробництв глибокої переробки, імпортозаміщення та розширення випуску напівфабрикатів;
- запровадження світових стандартів та інноваційних технологій у виробництві різних видів шкіри, в тому числі для військового обмундирування та спеціального одягу;
- створення нових ніш на світових ринках для інноваційної продукції завдяки впровадженню проривних і критичних технологій, що забезпечують вироби винятковими властивостями: підвищеною міцністю, високою гігієнічністю, бактерицидністю, екологічністю та зручністю при експлуатації.

Основним видом сировини для випуску натуральної шкіри є шкури великої рогатої худоби (ВРХ), а також інших свійських тварин (овець, кіз, свиней). Всі шкури попередньо проходять багатоетапну перевірку, що забезпечує відбір найбільш якісної сировини [5]. Шкіру класифікують за видами сировини та дублення, способами оброблення, конфігурацією, товщиною та площею. Розрізняють шкіру для низу та верху взуття, шорно-сідельну, технічну та одягово-галантерейну [6].

В сучасних умовах оброблення шкіряної сировини є складним хіміко-технологічним процесом, оскільки вимагає значної кількості якісних хімічних реагентів, модернізованого технологічного устаткування, кваліфікованих працівників. Виробництво натуральної шкіри є досить трудомістким, оскільки здійснюється у кілька етапів шляхом послідовного виконання низки фізико-хімічних процесів та механічних операцій: підготовчих, переддубильно-дубильних, фарбувально-жирувальних (рідинного оздоблення), сушильно-зволожувальних та покривного фарбування (заключного оздоблення) [6].

Стратегічними завданнями має стати відродження національної сировинної бази, збільшення поголів’я худоби внаслідок структурної трансформації тваринництва, зниження втрат сировини та її якості після реалізації худоби на забій. Нині, протягом 2022-2023 рр. відбулось зменшення поголів’я ВРХ на 20 % до 2,2 млн голів, в основному це сталося за рахунок

господарств населення [7-10].

Фахівці відмічають важливість збільшення вирощування худоби і заготівлі сировини належної якості, а також збільшення глибини її перероблення. Вирішення проблеми належної якості та кількості готових шкір залежить від перспектив створення єдиного механізму в співпраці сільгосппідприємств, м'ясокомбінатів, промисловців.

Також частина продукції виробляється з давальницької сировини, яку Україна імпортує на суму близько 105 млн дол. США. Серед ввезеної за давальницькими схемами сировини домінує шкіра – 89,7 % (2023 р.), потім йдуть компоненти виробів із шкіри – 9,0 % [8-10]. Оскільки митна вартість давальницької сировини є вищою, ніж готових виробів, це свідчить про порушення – заниження митної вартості товарів.

Динаміка індексів промислової продукції у шкіряній промисловості свідчить про перевищення у 2023 р. рівня базового 2016 р. на 5,5 %, але недосягнення передвоєнного рівня. У вартісному виразі виробництво шкіри, виробів зі шкіри та інших матеріалів склало 12,8 млрд грн (2023 р.), причому на виробництво з дублення шкур та оздоблення шкіри; вичинку та фарбування хутра припало лише 1,5 млрд грн, або 12 %. Перевищення у 2016-2019 рр. обсягів виробництва над реалізацією свідчить про незбалансованість виробничо-збутової діяльності та накопичення залишків продукції на складі (рис.1.1). У 2020 р. відбулось падіння виробництва через кризові прояви та продовжилась нестійка динаміка, зумовлена коливанням попиту.

Аналіз динаміки зовнішньоторговельної діяльності України на ринку шкіряних матеріалів дозволив визначити ключові тенденції розвитку шкіряної галузі для забезпечення конкурентоспроможності вітчизняної продукції у міжнародному середовищі. Статистика свідчить про те, що найбільша доля вітчизняних шкіряних матеріалів припадає на шкіри для верху взуття, які традиційно вважаються основною сировиною природного походження для взуттєвих підприємств країни.

Якщо у виробництві шкіри, виробів зі шкіри та інших матеріалів (КВЕД 15) у 2023 р. налічувалось понад 1,7 тис. підприємств, то КВЕД 15.11 об'єднує тільки 55 підприємств, що спеціалізуються на дубленні шкур і оздобленні шкіри; вичинці та фарбуванні хутра [8-10].

Показник кількості підприємств в підгалузі має негативну тенденцію до зменшення і, порівняно з довоєнним 2021 р., у 2023 р. їх чисельність скоротилась на 21 % до 55 од., з них 8 належать до середнього бізнесу, а решта – суб'єкти малого підприємництва. Причому виробництво більш зосереджено на середніх підприємствах і складає 80-85 % від загального обсягу.

Зовнішньоторговельну діяльність на ринку шкіряних матеріалів характеризують показники експорту та імпорту шкіряної сировини, шкіряного напівфабрикату та готової шкіри. Оскільки вирощування великої рогатої худоби традиційно вважається однією з ключових галузей українського тваринництва, найбільш вагомими позиціями в зовнішній торгівлі України є позиції 4101, 4104, 4107 (відповідно шкури ВРХ необроблені, шкури ВРХ дублені, шкури ВРХ додатково оброблені після дублення або сушіння) (табл. 1.1).

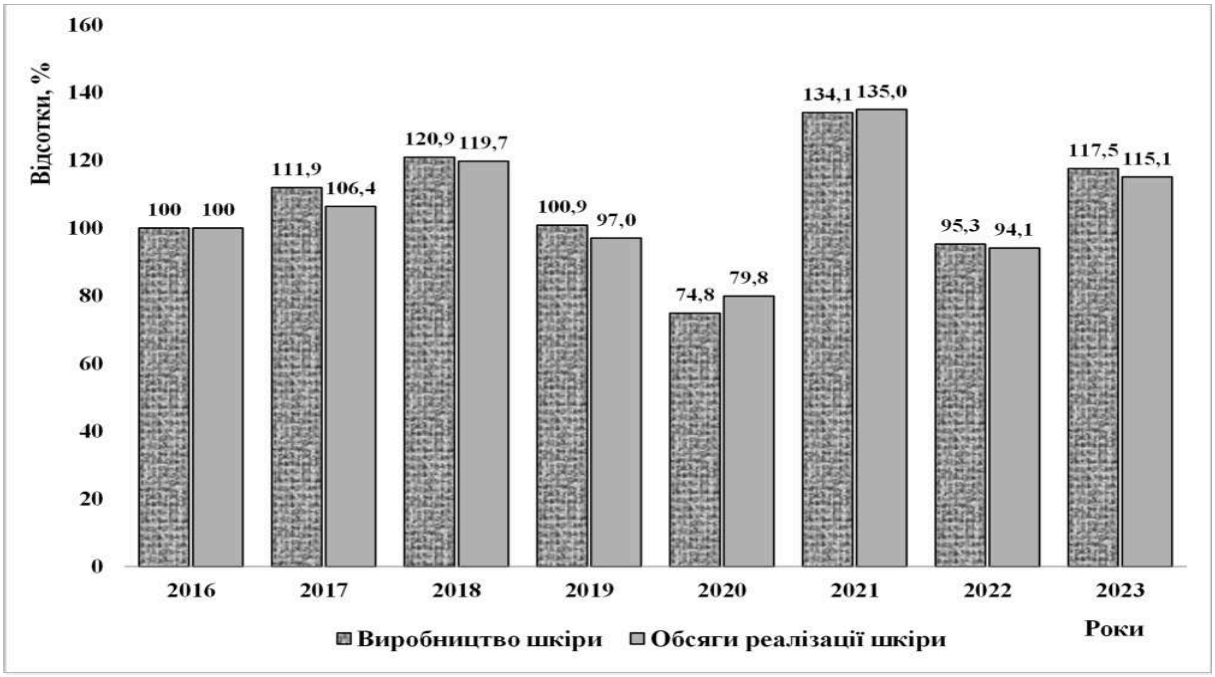


Рис. 1.1. Динаміка обсягів виробництва та реалізації шкіри
у 2016-2023 рр., % до попереднього року
(складено за даними Держстату)

Нижче наведено характерні тренди зовнішньоторговельної діяльності України щодо шкіряних матеріалів [8-10]:

– після 2021 р. починається злам тенденції зростання експорту шкіряних матеріалів, наприклад, у 2023 р. відбулося його падіння до 39,3 млн дол. США, або на 53 % від довоєнних обсягів 2021 р.;

– значне перевищення обсягів експорту шкіряного напівфабрикату зі шкур великої рогатої худоби над імпортом як у натуральному, так і грошовому вираженні, так, у 2023 р. експорт (15,9 млн дол. США) переважав імпорт у 3 раза; основні країни-контрагенти – Польща, Італія, Іспанія;

– проте, за товарною позицією 4107 УКТЗЕД (шкіра, додатково оброблена після дублення) імпорт більше експорту, у 2023 р. – в 4,4 рази.

Експорт шкіряного напівфабрикату та подальше ввезення вже обробленої шкіри свідчать про недоліки у виробничому ланцюгу та вказують на необхідність нарощення глибшого перероблення шкур і випуску продукції з більшим ступенем оброблення: фарбування, друку та оздоблення.

На основі аналізу показників зовнішньоторговельної діяльності на ринку шкіряних матеріалів визначено середньорічні ціни при експорті шкіряного напівфабрикату та імпорті шкіри, додатково обробленої після дублення. Порівнюючи ціни на шкури, можна зауважити, що експортні ціни коливаються в більшому діапазоні і більш залежать від ринкового попиту, а імпортні – стримуються купівельною спроможністю.

Таблиця 1.1

Динаміка обсягів виробництва та реалізації шкіри у 2016, 2021-2023 рр., тис. дол. США

Товарна позиція	Рік			
	2016	2021	2022	2023
Експорт				
4101	1064,7	104,0	76,9	69,2
4102	12,0	13,0	-	-
4103	4,1	24,5	-	54,0
4104	28389,7	27782,1	17800,8	15875,4
4105	5,0	-	-	-
4106	886,9	412,4	451,2	311,1
4107	34233,7	55404,1	32215,6	22950,2
4112	7,4	-	0,0	-
4113	105,6	36,1	48,6	2,6
4114	12,3	29,4	0,0	0,0
4115	14,9	6,2	14,0	0,9
Загал	64736,3	83811,8	50607,1	39263,5
Імпорт				
4101	2691,8	7409,3	2904,6	5200,3
4102	-	-	-	-
4103	-	10,7	70,1	-
4104	4853,1	4235,8	4089,2	5296,0
4105	0,2	0,9	18,7	-
4106	12,4	12,9	0,4	-
4107	115552,9	135861,5	93247,6	101316,3
4112	332,8	442,3	485,3	77,3
4113	2537,5	1052,5	867,9	667,8
4114	973,3	480,4	451,3	431,9
4115	1984,9	853,5	178,2	282,6
Загал	128938,9	150359,9	102313,3	113272,2

Дослідивши зміну ціни шкур різного ступеня оброблення, можна констатувати, що необроблені шкури найдешевші – 1,0 дол. США/кг у 2023 р. Однак, дублені (4104) вже в 1,7-4,2 раза дорожчі, а 4107 – оброблені після дублення дорожчі в десятки разів (рис. 1.2). Причому зберігається тренд на підвищення цін шкіри без оброблення. За останні три роки ціни по імпорту шкіри, обробленої після дублення були нижчі (18,0-22,0 дол. США/кг), ніж в експортних поставках (26,0-32,0 дол. США/кг, що призвело до зменшення обсягів експорту й може призвести до імпортної експансії і втрати ринків збуту

вітчизняними підприємствами.

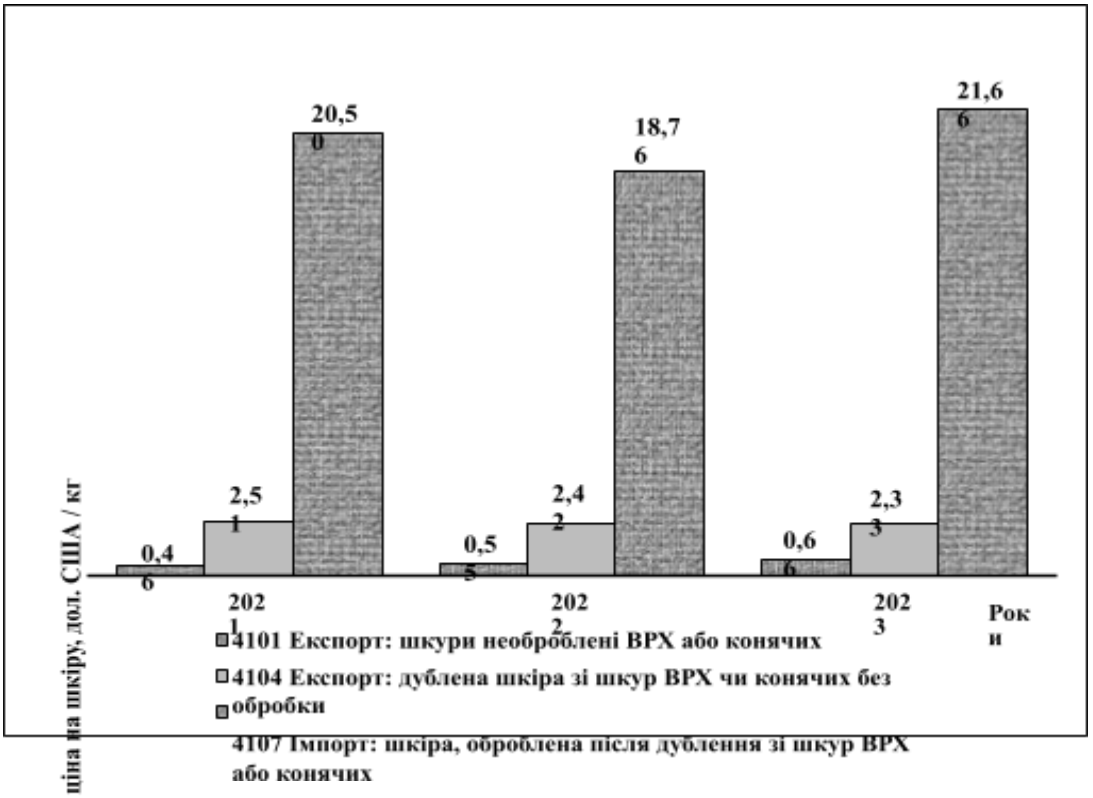


Рис. 1.2. **Динаміка середньорічних цін на деякі шкіряні матеріали у 2021-2023 рр., дол. США/кг**
(складено за даними Держстату)

За результатами аналізу даних Міжнародного торговельного центру випливає, що найбільше у світі імпортуються шкіри зі шкур ВРХ, додатково оброблені після дублення (товарна позиція 4107; 41,67 % (2023 р.).

Друге місце посідає шкіряний напівфабрикат зі шкур ВРХ або шкур тварин родини конячих (товарна позиція 4104; 19,58 %). Незначну частку становлять необроблені шкури зі шкур ВРХ або тварин родини конячих (товарна позиція 4101; 18,16 %). Ці дані обґрунтовують доцільність глибокого оброблення шкіряних матеріалів [8-9].

За результатами аналізу світової торгівлі за товарними позиціями групи 41 (шкури необроблені та шкіри вичинена) важливою є інформація стосовно структури виробництва шкіри різних ступенів оздоблення. З даних *табл. 1.2* видно, що найбільша частка у світовій торгівлі припадає на товарну позицію 4107 (шкіра з ВРХ, оброблена після дублення): експорт складає 45,97 % (2023 р.). До її складу входять: субпозиція 410712 (лицьовий спилок цілої шкіри) з часткою в експорті 17,99 %; субпозиція 410792 (лицьовий спилок у вигляді половинок шкіри), які в експорті займають 11,20 %; субпозиція 410799 (шліфовані шкіри у вигляді половинок) з часткою в експорті 9,69 %.

Таблиця 1.2

Частка у світовій торгівлі готових шкір різних ступенів оброблення

у групі 41* [9]

Код товару	Вид шкіри	Частка, %	
		експорт	імпорт
4107	Шкіра, оброблена після дублення, з ВРХ	45,97	41,67
410711	Шкіра нешліфована лицьова, не спилок	2,36	2,91
410712	Лицьовий спилок цілої шкіри	17,99	14,02
410791	Шкіра нешліфована, лицьова, не спилок	1,12	1,55
410792	Лицьовий спилок половинками шкіри	11,20	9,26
410719	Шкіра зі шкур ВРХ, включаючи шкури буйволів, площею не більше 2,6 $м^2$	3,39	3,69
410799	Шкіра шліфована зі штучною лицьовою поверхнею конфігурацією у вигляді половинок	9,69	10,02
4112	Шкіра зі шкур овець та ягнят	3,05	2,82
411310	Шкіра зі шкур кіз та козенят	1,60	1,40
411320	Шкіра зі шкур свиней	0,59	0,71
411330	Шкіра зі шкур рептилій	1,31	1,30
411410	Замша	6,77	0,66
411420	Шкіра лакова	1,67	1,31

* розраховано за даними International Trade Center.

На основі показників світової торгівлі, встановлено, що найбільшу конкурентоспроможність мають шкіри з природною лицьовою поверхнею порівняно зі шліфованими шкірами зі штучною лицьовою поверхнею. За показниками експортної діяльності Україна посідає 17 місце на ринку за товарною позицією 410792 [8]. Експорт відбувається як до європейських країн (Польща, Італія, Іспанія), так і до азійських (Бангладеш). Тобто за цією позицією в українських виробників є конкурентоздатний потенціал.

На *рис. 1.3* представлено товарні позиції групи 41 (шкури необроблені та шкіри вичинена) відносно вартості світового імпорту.

Оскільки зараз продовжують вдосконалюватися технології і діючий підхід до виробництва та споживання для лідерів галузі, включно з експортерами шкіряних виробів, надзвичайно важливо адаптуватися до нових тенденцій.

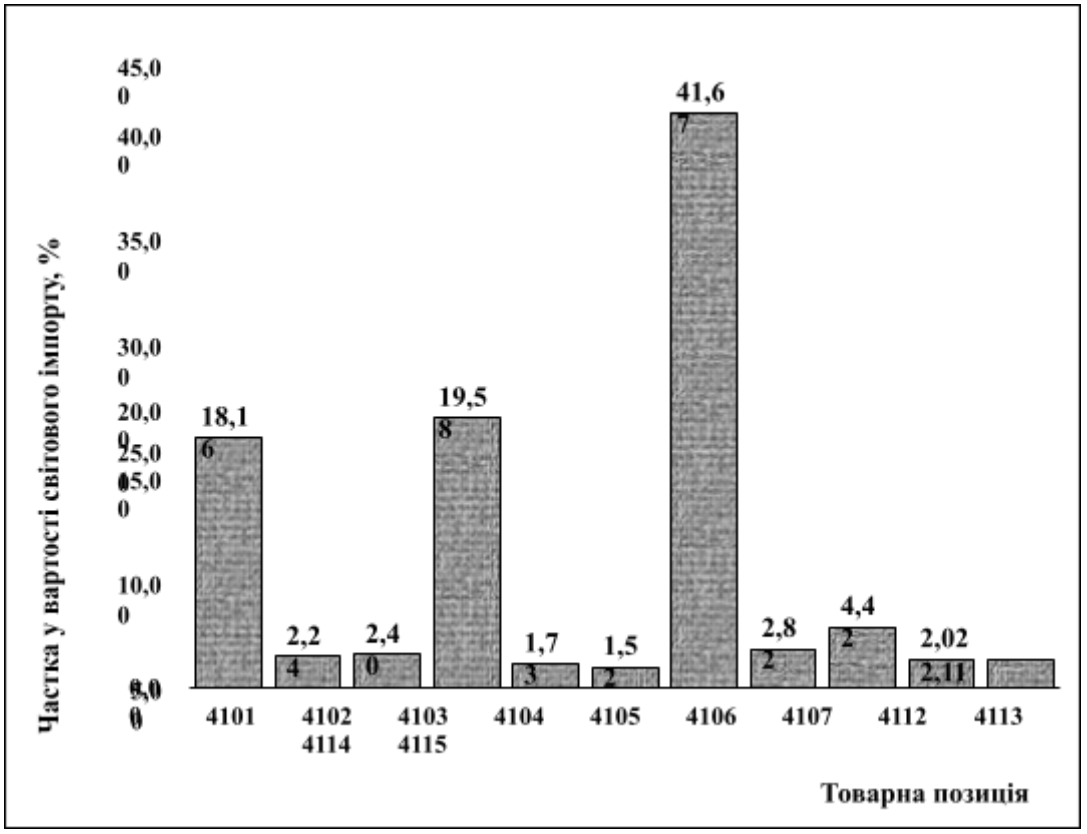


Рис. 1.3. **Частка товарних позицій у вартості світового імпорту (група 41)**:
а - шкури необроблені: 4101 – зі шкур ВРХ або шкур породи конячих; 4102 – зі шкур овець або ягнят; 4102 – зі шкур інших тварин; *б - дублена шкіра або Краст:* 4104 –зі шкур ВРХ або шкур породи конячих; 4105 – зі шкур зі шкур овець або ягнят; 4106 – зі шкур інших тварин; *в - шкіра, додатково оброблена після дублення:* 4107 – зі шкур ВРХ або шкур породи конячих;
4112 – зі шкур овець або ягнят; 4113 – зі шкур інших тварин; 4114 – замша; шкіра лакова, багатошарова, металізована; 4115 – шкіра композиційна *(розраховано за даними International Trade Center)*.

Оскільки зараз продовжують вдосконалюватися технології і діючий підхід до виробництва та споживання для лідерів галузі, включно з експортерами шкіряних виробів, надзвичайно важливо адаптуватися до нових тенденцій.

На основі узагальнення знань про передові технології та ринкові вимоги складено такі перспективні напрями майбутнього розвитку шкіряної промисловості [11]:

Технологічні інновації у виробництві натуральної шкіри:

– майбутнє шкіряної промисловості невід'ємно пов'язане з екологічністю. Через потребу в екологічно чистих альтернативах все більшого поширення набуватимуть такі інноваційні методи як оброблення без хрому, рослинне дублення, ензимізація різних стадій виробництва і та ін.;

– виготовлення шкіри в лабораторії за допомогою біотехнології. Такий підхід зробить виклик традиційним уявленням про походження шкіри, змінить

правила етичного та екологічного виробництва, зменшить вплив на довкілля. Підвищується актуальність розробок різного типу біосумісних шкір, зокрема, для ортопедичного взуття, екзопротезів;

– використання інтелектуальних технологій від автоматизованих систем моніторингу до контролю якості за допомогою штучного інтелекту забезпечить точність та ефективність, стабільну якість;

Зміни ринку – уподобання споживачів і сталість:

– попит споживачів на етичні та екологічно чисті шкіряні вироби спонукатиме учасників галузі застосовувати екологічно свідомі практики, впливаючи на виробничі та маркетингові стратегії. На мікропідприємствах шкіряної галузі можливе застосування апсайклингових технологій;

– для мінімізування впливу на навколишнє середовище стане нагальною потребою застосування принципів циркулярної економіки від перероблення шкіряних відходів до розроблення продуктів з урахуванням їх довговічності;

Виклики та можливості:

– проблеми навколишнього середовища та нормативні акти: шкіряна промисловість стикається з проблемами впливу на навколишнє середовище та дотримання нормативних вимог, тому профілактичні заходи та дотримання екологічних практик мають вирішальне значення для вирішення цих проблем і випередження нормативних актів, що розвиваються;

– інновації для зростання: нові виклики створюють нові можливості – компанії, які впроваджують інновації, співпрацюють із постачальниками технологій і впроваджують екологічні практики, не лише подолають перешкоди, але й убезпечать собі стабільне зростання на динамічному ринку.

З урахуванням викладеного вище, можна зробити висновок про те, що майбутнє шкіряної промисловості цілком досяжне, особливо для виробників шкіри, якщо зуміти зорієнтуватися у складному балансі між технологіями, екологічністю та очікуваннями споживачів [11]. Серед першочергових завдань відродження шкіряної промисловості є піднесення на більш високий технологічний рівень, що включатиме імпортозаміщення, цифровізацію та екомодернізацію. Це передбачає її динамічне відновлення; створення економічно ефективної виробничої та ринкової інфраструктури задля стимулювання зростання промислового виробництва; впровадження технологій ресурсо- та енергозбереження з метою посилення стійкості.

1.2 Традиційне уявлення про рідинне оздоблення шкір

Виробництво шкіри – тривалий процес, який включає багато етапів, деякі з яких визначаються кінцевим ефектом, якого намагаються досягти. При цьому слід пам’ятати про органічне, біогенне походження натуральних шкіряних матеріалів протягом усього їх життєвого циклу – від сировини до вичиненої шкіри, через що слід дотримуватися певних умов їх оброблення та збереження для того, щоб ці матеріали можна було обробляти та перетворювати на той готовий продукт, до якого всі звикли [11].

Наразі науковці та виробничники постійно працюють над тим, щоб

зробити кожен етап оброблення шкіри більш ефективним. З цією метою проводяться дослідження, спрямовані на підвищення поглинальної здатності шкіри, скорочення часу, енергії та хімічних матеріалів, що використовуються у шкіряному виробництві.

На *рис. 1.4* наведено основні етапи традиційної технології виробництва натуральних шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби.

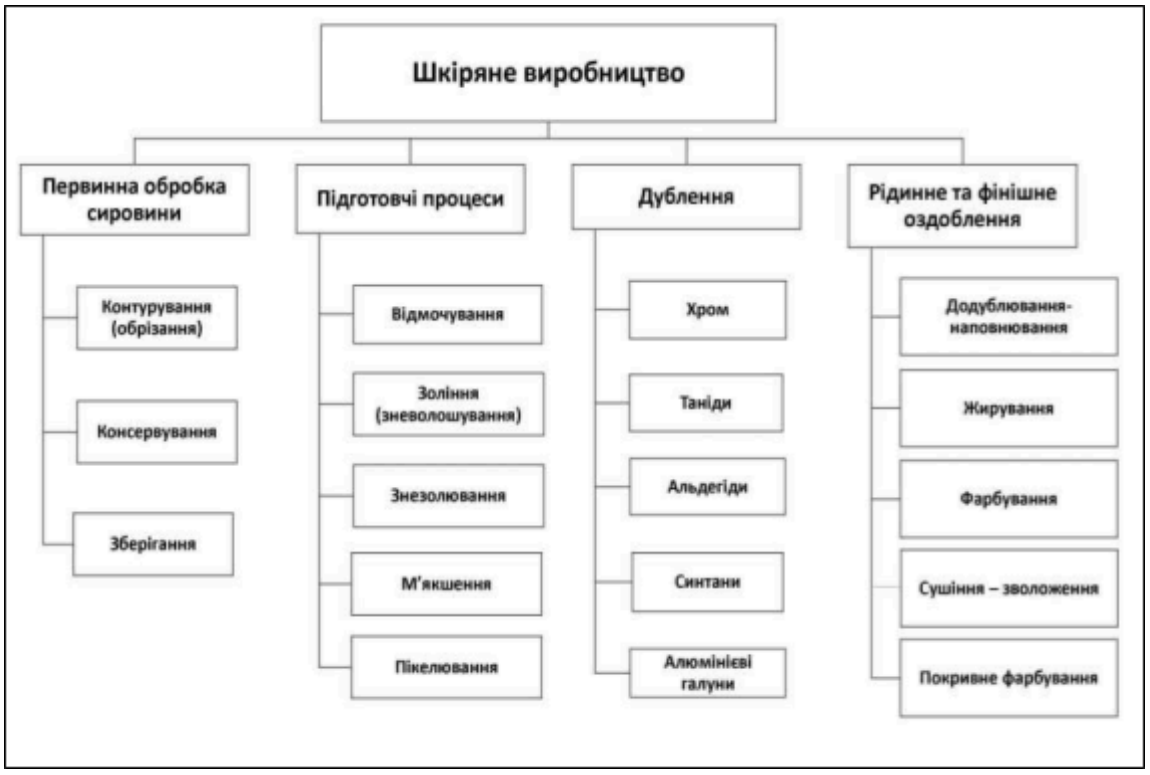


Рис. 1.4. **Основні стадії виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття** [15]

До основних етапів традиційної технології виробництва натуральних шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби належать [5, 6, 12-17]:

I. Первинне оброблення шкіряної сировини: контурування, обрізання, міздріння (за необхідністю), знежирювання (за необхідністю), консервування, зберігання;

II. Підготовчі процеси та операції: відмочування, знежирювання (за необхідністю), зоління, хімічне видалення волосяного покриву, знезолювання, м'якшення, пікелювання; механічні операції (зневолошування, міздріння та двоїння за необхідністю, обрізання);

III. Дублення: мінеральне (сполуки хрому, алюмінію тощо) та/або органічне (альдегіди, рослинні дубителі, синтетичні дубителі, жири тощо); механічні операції (віджимання, двоїння за необхідності, стругання, обрізання);

IV. Післядубильні процеси та операції:

IV.I. Рідинне оздоблення: фізико-хімічні фарбувально-жирувальні процеси (додублювання, нейтралізація, наповнювання, фарбування, жирування) та механічні операції (віджимання, розведення);

IV.2. Сушильно-зволожувальні процеси та операції;

IV.3. Заключне оздоблення: нанесення покриття; витягування, пресування, обрізання, вимірювання площі тощо.

На початку та наприкінці більшості рідинних процесів передбачено використання значної кількості води (зазвичай рідинний коефіцієнт (РК) знаходиться в межах 1-3) з метою обводнення шкури (напівфабрикату), забезпечення дифузії та фіксації хімічних матеріалів у структурі дерми або, навпаки, для видалення залишків реагентів і продуктів взаємодії зі шкури. Інтенсивність та дієвість технологічних процесів регулюють коригуванням температурного режиму, механічної дії, способу та послідовності виконання, і, безумовно, видом та витратою хімічних матеріалів.

Фізико-хімічні процеси, крім сушильно-зволожувальних, здійснюються у рухомій апаратурі (як правило, у підвісних барабанах); механічні операції – на машинах певного призначення (міздрільні, стругальні, двоїльні, тощо). У сукупності всі передбачені технологічним регламентом заходи спрямовані на надання шкірі таких кінцевих характеристик, як механічна стійкість, пружно-пластичні та гігієнічні властивості, колір та ін.

З урахування напряму дослідження зупинимось докладніше на окремих процесах рідинного оздоблення, а саме: нейтралізації, додублюванні-наповнюванні, фарбуванні та жируванні.

Нейтралізація. Процес знекислення хромованого напівфабрикату Вет блу відомий як *нейтралізація.* Нейтралізація невід'ємна від процесу хромового дублення. Після виходу з дубильного розчину напівфабрикат знаходиться у кислому стані (pH від 3,6 до 4,2). Кислота або зв'язана з колагеном, або знаходиться у хромовому комплексі. Зв'язана з колагеном основна сіль хрому, гідролізуючись у вологому стані та вивільняючи додаткову кількість кислоти, стає більш лужною і міцніше фіксується на структурних елементах дерми [13].

У вологому напівфабрикаті Вет блу процес гідролізу є безперервним і присутність кислоти викликає надмірний позитивний заряд. Тому основною метою нейтралізації є зниження цього позитивного заряду якомога меншою мірою для того, щоб у подальшому рідинному оздобленні барвники та жири не взаємодіяли передчасно з поверхнею шкіри. Для запобігання погіршення якості шкіри під час нейтралізації слід вилучати ту кислоту, що зв'язана з колагеном, а не ту, що знаходиться у хромовому комплексі.

Необхідного ефекту нейтралізації можна досягти шляхом багаторазового промивання напівфабрикату у чистій воді. Це трудомісткий процес, проте його можна прискорити за допомогою хімічного оброблення. Оскільки кислоту зі шкіри необхідно видалити лише частково, застосовуються м'які лужні реагенти з pH від 7 до 9 (наприклад, форміат та гідрокарбонат натрію) окремо або разом із синтетичними дубителями. Використання більш лужних (pH понад 9) реагентів може викликати руйнацію хромових комплексів та роздублювання напівфабрикату [17].

Перед нейтралізацією та після її проведення напівфабрикат ретельно промивають водою для видалення частки вільної кислоти та незв'язаних сполук хрому, а також для скорочення витрати нейтралізуючого реагента у першому випадку, для вилучення з напівфабрикату нейтральних солей, що утворились, у другому випадку.

Додублювання-наповнювання. Метою цієї частини технологічного циклу є надання шкірі однорідності по товщині та щільності і стійкості до зовнішнього впливу, наприклад, механічних деформацій, дії води, поту, хімічних реагентів, тощо.

На практиці *додублювання-наповнювання* відіграє особливо важливу роль у виробництві шкір хромового методу дублення зі шкур ВРХ підвищеної маси, яким притаманні нерівномірна товщина по площі, недостатнє наповнення, пухкість та пухлинуватість периферійних ділянок [6]. Зазначене обумовлює суттєві втрати шкіри під час розкроювання, особливо на деталі верху взуття. Для усунення цих недоліків застосовуються різні види додублювачів-наповнювачів, які можна поділити на дві основні групи: *а) продукти мінерального походження* у вигляді сульфатів натрію та магнію, хлориду барію, природних мінералів (бентоніт, каолін, цеоліт), алюмокалієвих галунів, дубильних сполук хрому тощо; *б) органічні речовини*, наприклад, глюкоза, гліцерин, рослинні та синтетичні дубителі, білоквмісні матеріали, синтетичні полімерні сполуки у вигляді водних дисперсій полімерів, аміносмол тощо [17].

Проведення перед нейтралізацією додублювання-наповнювання дубильними сполуками хрому викликано необхідністю підвищення гідротермічної стійкості напівфабрикату після стругання через нерівномірний розподіл дубителя в товщі дерми, а також отримання м'якої, рівномірно зафарбованої шкіри з гарним грифом. Проте, напівфабрикат, додублений основними солями хрому, відрізняється тягучістю, особливо периферійних ділянок, та низькою шліфованістю. Через це додублювання-наповнювання сполуками хрому зазвичай суміщають з обробленням напівфабрикату такими органічними сполуками як таніди, синтани, синтетичні полімери.

Рослинні та синтетичні дубителі у наш час є найбільш поширеними матеріалами для додублювання-наповнювання напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття завдяки здатності покращувати їх шліфованість і, певною мірою, підвищувати повноту. Рослинні дубителі допомагають зберегти мережівку (малюнок лицьової поверхні) після розбивання шкіри в барабані і тиснення. До їх недоліків слід віднести те, що у разі підвищення витрати танідів під час додублювання-наповнювання погіршуються міцність, пружно-пластичні властивості та зовнішній вигляд шкіри. У порівнянні з танідами негативний вплив синтетичних дубителів на якість шкіри менший через їхню меншу в'яжучу здатність. Проте, самостійне використання синтанів може знижувати повноту, щільність та шліфованість шкіри. Виходячи з цього, на практиці найчастіше комбінують використання синтанів і танідів у різних співвідношеннях в залежності від виду сировини та виробничого призначення готової продукції. Із рослинних дубителів найбільшого поширення набули таніди дубу, верби, квебрахо, мімози, каштана,

із синтетичних – синтан №2, БНС, СНС, танігани, басинтани, тощо. Витрата реагентів для додублювання-наповнювання традиційно становить 4-6 % у перерахунку на дубильні речовини. Додублювання-наповнювання може виконуватися на різних стадіях рідинного оздоблення: після нейтралізації, фарбування та жирування, а також безпосередньо під час їх проведення.

Водночас із синтетичними та рослинними дубителями останнім часом у якості додублювачів-наповнювачів все більшого поширення знаходять *полімерні сполуки*, які синтезують шляхом полімеризації або поліконденсації [17-18]. Завдяки взаємодії цих сполук з колагеном та іншими застосовуваними хімічними реагентами покращується вибирання останніх з розчинів та показники шкіри. На розподіл полімерних сполук у товщі дерми впливають активність шкіри як сорбенту, сорбційна стійкість дисперсії та вміст у ній емульгатора (стабілізатора). Так, більш глибока дифузія та рівномірний розподіл полімеру в дермі досягаються у разі незначної різниці потенціалів колагенових волокон та частинок дисперсії полімеру, а також у разі меншої інтенсивності їх сорбції структурними елементами дерми. З полімеризаційних полімерів більшою популярністю користуються поліакрилати та їх співполімери у вигляді водних дисперсій.

Незважаючи на значні переваги використання полімерів у рідинному оздобленні, досвід роботи шкіряних підприємств свідчить про доцільність поєднання додублювання-наповнювання хромових шкір дисперсіями полімерів з додублюванням-наповнюванням синтетичними або рослинними дубителями. Це сприяє покращенню підготовки напівфабрикату до покривного фарбування через надання лицьовому шару певного ступеня гідрофільності та всмоктувальної здатності, а також підвищення виходу шкір по площі.

Фарбування. Вибір кольору шкіри визначається її виробничим призначенням і тенденціями моди. Надавати шкірі певного забарвлення можна як на стадії рідинного оздоблення – під час барабанного фарбуванням барвниками, так і на стадії фінішного оздоблення (покривного фарбування) за допомогою малорозчинних у воді пігментів. Розчинений у воді або розчиннику барвник просочує шкіру, зберігаючи її початковий вигляд та оригінальну текстуру. Частинки пігментів більші від частинок барвників, тому вони не проникають всередину колагенових волокон, забарвлюючи лише поверхню шкіри. Через це початковий вигляд шкіри іноді втрачається, але колір можна наносити рівномірно і подряпини на поверхні стають менш помітними [19-20].

Виходячи з практичного значення терміну, барвниками вважаються інтенсивно зафарбовані органічні сполуки, що здатні надавати забарвлення різним матеріалам. За сучасними науковими поглядами барвники являють собою органічні сполуки, які, володіючи здатністю інтенсивно поглинати та перетворювати світлову енергію у видимій і найближчих до неї ультрафіолетовій та інфрачервоній частинах спектру, використовуються для надання такої здатності іншим тілам [21].

Основи сучасної теорії барвності були закладені у працях В. О. Ізмаїльського, відповідно до яких здатність органічних сполук поглинати світло визначається особливим станом їх молекул. Останній виникає за наявності

досить довгого ланцюга спряження подвійних зв'язків із електроннодонорнми та електронноакцепторними замісниками. На даний час існує два підходи до розв'язання задач теорії барвності: *а)* хімічна теорія, що грунтується на низці напівемпирічних закономірностей, встановлених за результатами експериментальних досліджень; *б)* квантово-механічний підхід, згідно з яким розрахунок кривих спектрів поглинання органічних сполук виконується з урахуванням відповідних хімічних формул; зазначений підхід сьогодні знаходиться у стадії розвитку [21].

Відомі різні класифікації барвників, наприклад, хімічна класифікація, що базується на будові, хімічних властивостях, спільності хромофорних систем, методах одержання, та більш поширена на практиці технічна класифікація, що враховує хімічну природу та властивості барвників, способи та сфери їх використання [17, 22]. У шкіряно-хутровій промисловості, згідно з технічною класифікацією, використовуються наступні групи барвників: кислотні, прямі, основні, протравні, металовмісні, активні, кубові, дисперсні. Нижче наведено коротенькі характеристики деяких з них.

Кислотні барвники – зазвичай випускаються у вигляді натрієвих солей ароматичних сульфокислот (загальна формула RSO_3Na), при дисоціації у воді утворюють кольоровий аніон; мають невелику молекулярну масу і високу спорідненість до шкіри, особливо у кислому середовищі. Це дозволяє отримувати чисте, яскраве забарвлення всієї кольорової гами. Приклади кислотних барвників: кислотний чорний С (синюватий), кислотний бордо, кислотний жовтий К (краснуватий). Використовуються для фарбування всіх видів шкір.

Прямі барвники – за хімічною природою аналогічні кислотним барвникам, оскільки також є натрієвими солями ароматичних сульфокислот RSO_3Na. На відміну від кислотних барвників вони мають більш складну будову, більший розмір молекул і меншу дифузійну здатність.

Шкіру хромового методу дублення забарвлюють безпосередньо, на практиці часто у суміші із кислотними барвниками; шкіру рослинного методу дублення забарвлюють погано. Приклади цієї групи барвників: прямий коричневий К (краснуватий), прямий чорний З (зеленкуватий).

Основні барвники – являють собою солі ароматичних основ та мінеральних або органічних кислот $RNH_2 \cdot HX$, де у ролі компенсуючого аніону *X* найчастіше виступає Cl^-. Під час дисоціації у воді утворюють кольоровий катіон. У якості прикладу можна привести такі барвники як основний червоний С, основний оранжевий Ж (жовтуватий). Для фарбування шкір основні барвники застосовуються рідко, головним чином, для виготовлення велюру та шкіри для рукавичок з метою отримання інтенсивного забарвлення. Їх не можна використовувати разом з кислотними та прямими барвниками для запобігання коагуляції. До недоліків основних барвників слід віднести чутливість до дії світла та води й утворення дефекту «бронзуватість» у випадку високих концентрацій.

За межами технічної класифікації знаходяться ще дві групи барвників: білофори – білі барвники для посилення білого кольору шкір та фарбувальні

синтетичні дубителі [17].

Зазвичай барабанне фарбування виконується у рухомій апаратурі (підвісних барабанах) після нейтралізації. Якість забарвлення суттєво залежить від багатьох чинників: виду та витрати барвників, pH, температури, особливостей та послідовності проведення попередніх та подальших обробок. Наприклад, у разі фарбування після жирування, особливо прямими барвниками, спостерігається слабке забарвлення шкіри, що можна пояснити взаємодією барвників та жирів з колагеном за однотипними зв'язками [13].

Жирування. Призначення жирування полягає у введенні в дерму жирувальних речовин, які, обволікаючи структурні елементи напівфабрикату, надають йому гнучкості, м'якості, тягучості та підвищеної водостійкості. Жирувальні речовини відіграють роль своєрідного мастила, яке надає колагеновим волокнам рухливості та еластичності, завдяки чому шкіра набуває підвищеної міцності та бажаних пружно-пластичних властивостей [17, 23, 24].

Процес жирування виконується перед сушінням, під час якого зі шкіри видаляється волога, внаслідок чого концентрація та розміри частинок дубильних сполук збільшуються. Останнє сприяє утворенню додаткових поперечних зв'язків у мікроструктурі колагену дерми, що обумовлює підвищення усадки та жорсткості шкіри, зменшення виходу по площі і товщині. Введення жирувальних речовин ізолює дубильні частинки, перешкоджаючи склеювання колагенових волокон, це дозволяє уникнути згаданих вище небажаних ознак. Ефект жирування значною мірою обумовлений видом (природою) та кількістю застосованих жирів, способом виконання.

У шкіряному виробництві застосовуються різноманітні жирувальні матеріали: природні жири та олії, продукти їх модифікації; продукти перероблення нафти та синтетичні жирувальні матеріали. Всі вони відрізняються будовою, фізико-хімічними властивостями і технологічною придатністю. Придатність хімічних матеріалів і відповідних засобів для жирування оцінюють за рядом показників та властивостей, наприклад, хімічних чисел (кислотного, ефірного, йодного, омилення), температури застигання, здатності до утворення емульсій, спорідненості до колагену та інших застосованих реагентів, тощо. Емульгувальну та жирувальну здатність жирів підвищують завдяки їх модифікації сульфатуванням, сульфуванням, хлоруванням, окисненням і т.і. [13, 24].

Існують різні способи жирування, найбільш поширеним з них є емульсійне жирування, яке базується на використанні емульгованих тваринних і синтетичних жирів, рослинних олій. Емульсії являють собою дрібно подрібнені у воді частинки жиру, які залишаються у такому стані завдяки зниженню поверхневого натягу на межі «жир-вода» за допомогою емульгатора. Молекули емульгатора гідрофільною полярною групою обернені до води, а гідрофобним кінцем – до жиру та адсорбовані його поверхнею.

За складом дисперсної фази та дисперсійного середовища розпізнають два основні типи емульсій:

- *прямі*, з краплями неполярної рідини (дисперсійної фази) у полярному дисперсійному середовищі (тип «масло у воді»);

– *зворотні* або *інвертні* (тип «вода у маслі»).

Зміна складу емульсій або зовнішня дія можуть привести до перетворення прямої емульсії на зворотну і навпаки.

Ліофільні емульсії утворюються самочинно і є термодинамічно стійкими. Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або електричному емульгуванні, а також внаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі і тривало можуть існувати лише в присутності емульгаторів. В залежності від природи жиру розпізнають емульсії з позитивним, від'ємним або нейтральним зарядом [6, 24-25].

Механізм емульсійного жирування полягає у проникненні жирової емульсії всередину напівфабрикату, де емульгатор, взаємодіючи з колагеном та іншими застосованими хімічними реагентами (насамперед, дубильними сполуками хрому), викликає руйнацію емульсії. Внаслідок цього жирувальні речовини відкладаються на поверхні структурних елементів дерми та між ними, розділяють їх, посилюють їх орієнтацію та взаємне сковзання, надаючи тим самим шкірі м'якості, гнучкості, міцності та підвищеної гідрофобності [6, 25].

Після рідинного оздоблення та низки сушильно-зволожувальних процесів та операцій шкіряний напівфабрикат готовий до останньої частини технологічного циклу: «сухої» фази фінішного оздоблення – нанесення покриття, де мають бути точно визначені всі технічні, органолептичні та споживчі характеристики готової продукції. В цілому оздоблення має на меті надати шкірі м'якість, гнучкість, рівномірну товщину, гладкість з бахтарм'яного та красивий вигляд з лицьового боку. Оздоблювальні дії та послідовність оброблення змінюються в залежності від призначення шкіри. Оскільки останнім часом з'явилось багато пропозицій щодо заміни традиційного способу оздоблення лицьової поверхні шкіри у вигляді покривного фарбування на більш сучасні способи (лазерне і трафаретне оздоблення, аплікація, вишивка тощо), відповідальність рідинного оздоблення за остаточні характеристики шкіри стає ще більш високою [23, 26-31].

1.3 Сучасні розробки з удосконалення рідинного оздоблення шкір

За відсутності поверхневого оздоблення шкіряний напівфабрикат після рідинного оздоблення дістав назву *Краст*. Краст має природний малюнок лицьової поверхні. Відсутність оброблення лицьової поверхні дозволяє уникнути появи відміну та пухлинуватості − дефектів, пов'язаних з її відшаруванням. Сучасні технології дозволяють надати Красту гідрофобність, а спеціальне фарбування − наскрізне профарбовування. Добре вироблений Краст важко відрізнити від шкіри з гладкою лицьовою поверхнею, яка користується незмінним підвищеним попитом. Тому Краст широко використовується для виготовлення виробів найрізноманітнішого призначення [28].

В умовах сьогодення для сталого виробництва конкурентоспроможних шкіряних матеріалів важливо бути в курсі сучасних тенденцій удосконалення

технології рідинного оздоблення, напряму моди та реальних потреб споживача що стає можливим завдяки моніторингу та впровадженню сучасних розробок, безумовно, з урахуванням наявного практичного досвіду та усталених традицій. Метою роботи [32] було введення додаткової полярності у фрагмент жирної кислоти, шляхом хімічної модифікації рицинової олії карбоновим проміжним продуктом. Визначено розмір частинок, а також спектроскопічні характеристики жиру за допомогою методів FTIR, 1H-NMR та 13C-NMR. При оцінюванні таких фізико-механічних характеристик дослідної шкіри, як міцність на розтягування та розрив, виявлено, що вона має кращі показники, ніж контрольна. Морфологічне дослідження дослідної шкіри шляхом СЕМ-аналізу чітко вказало на рівномірний розподіл пучків колагенових волокон завдяки тонкому розподілу нового самоемульгуючого жиру по всій матриці.

У Нігерії [33] для визначення потенціалу жирування шкіри новим жирувальним засобом проведено процес сульфування олії, одержаної із кришечок плодів африканського дерева *Afzelia africana*. Для підтвердження модифікації олії її проаналізували до та після сульфування. Виявлено помітну різницю між обома аналізованими зразками, оскільки для несульфованої/ сульфованої олії встановлено відповідно такі показники: температура плавлення, °С: 6,4/19,9; кислотне число, мг КОН/г: 13,0/0,5; вільна жирна кислота, мг КОН/г: 6,5/5,2; йодне число, г йоду/100 г: 77,0/21,0; число омилення, мг КОН/г: 185,0/176,0; вміст SO_3, %: 0,0/3,9. За допомогою стандартних аналітичних методів оцінено потенціал жирування шкіри новим засобом шляхом порівняння з комерційним засобом. На підставі мікроскопічних досліджень, випробування міцності на розрив та подовження при розриві встановлено суттєве покращене змащування та механічних властивостей шкіри, обробленої новим модифікованим жиром, у порівнянні з комерційним продуктом. Таким чином, дослідження показало, що кришечки плодів *A. africana*, які не мають комерційної цінності, можуть бути джерелом жирувальних матеріалів для шкіряної промисловості.

Шкіра − це той матеріал з колагеновою структурою, що зазвичай вимагає додавання жирувальних агентів, які виявляють нестабільність при нагріванні у критичних виробничих процесах. Вченими з Хорватії [34] досліджено вплив концентрації жирувального агента і температури сушіння на властивості шкіри. З цією метою за певних умов вимірювали усадку шкіри, поглинання нею води та водяної пари, а також проникність останньої. Для цього використовувались зразки бичачої шкіри, отримані після процесів традиційного зоління та хромового дублення. Зразки жирували 3, 6, 9 та 12 %-вими емульсіями аніонного синтетичного жирувального агента та висушували за різної температури. Було встановлено вплив концентрації агента і температури сушіння на властивості шкіри. Результати експерименту підтверджені дослідженнями на скануючому електронному мікроскопі.

Одним з поширених дефектів жирування готових шкір, особливо з овчини, є жировий наліт. Причинами останнього є недостатнє знежирювання, наявність надлишкового залишкового натурального жиру у шкірі, кількість та

якість жирувального матеріалу, що додається під час жирування, неправильна технологія останнього. Зазвичай буває непросто виявити проблему під час проведення технологічних процесів. Метою дослідження турецьких вчених [35] було з'ясувати граничну кількість природного жиру, що викликає жировий наліт, та його вплив на якість шкіри. В експерименті використали шкуру ірландської вівці, яка відома високим вмістом натурального жиру. Досліди проводились у трьох групах: першу обробляли без знежирювання та жирування; другу знежирили та обробляли без жирування; третю знежирили та жирували 3, 5 та 7 % власного емульгованого жиру. Прийнятним виявилось застосування 3 %-вої жирової емульсії через утворення жирових нальотів при застосуванні більш концентрованих емульсій, як і очікувалося за попередніми випробуваннями. Досліджено деякі фізико-хімічні характеристики натуральних та емульгованих жирів: густина, кислотне, перекисне та йодне числа. Візуальні зображення поверхні шкіри та деякі інші дані були отримані за допомогою електронної скануючої мікроскопії, газової хроматографії, ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR). Проаналізовано компоненти жирних кислот, які викликають жировий наліт. Встановлено природу зв'язку -C=C- у структурі пальмітолеїнової та лінолевої кислот, співвідношення пальмітинової та стеаринової кислот, а також те, що основними причинами утворення нальоту на овчині є пальмітинова та стеаринова кислоти.

Типовими дефектами шкіри, виготовленої з використанням соєвих фосфоліпідних жирів, є пожовтіння, підвищений вміст шестивалентного хрому та небажаний запах. У роботі [36] встановлювали взаємозв'язок між цими дефектами та основними компонентами, антиоксидантною здатністю та ступенем ненасиченості натурального соєвого фосфоліпіду. Результати дослідження показали, що основною причиною зазначених дефектів є окиснення фосфоліпідів сої. Летючі альдегіди, що утворюються внаслідок окисного прогоркання ліпідів, є основними компонентами небажаного запаху. Очищення природних фосфоліпідів сої шляхом видалення нефосфоліпідних компонентів не може вирішити проблеми, спричинені окисненням фосфоліпідів. Присутні у природному фосфоліпіді сої токофероли, як типові природні антиоксиданти, можуть певною мірою стримувати окиснення фосфоліпідів, проте, розчинення та руйнування токоферолів при високій температурі під час очищення фосфоліпідів може призвести до більш явного їх окиснення. Крім того, дефекти окиснення фосфоліпідів не можуть бути повністю усунені шляхом введення додаткових токоферолів навіть у високих дозах. Дослідження показують, що дефекти шкіри при застосуванні соєвих фосфоліпідних жирів можна повністю усунути шляхом збільшення ступеня насичення ліпідів за допомогою реакції приєднання; пропоноване йодне число фосфоліпідних продуктів нижче 20 г йоду/100 г.

Литовські вчені [37] зробили спробу отримати придатні для жирування шкіри емульсії з використанням технічних жирувальних матеріалів та ефірних масел. Дослідження показало, що ефірні олії *Eucalyptus globulus* або *Lavandulae officinalis* можна змішувати з технічними жирувальними засобами, в результаті

чого утворюються стійкі жирові емульсії, які можна розкладати додаванням електролітів. Стійкість емульсій залежить від виду ефірної олії і технічного жирувального продукту. Використання ефірної олії для жирування не призвело до погіршення властивостей готової шкіри. Порівняно з поверхнево-активними речовинами, що були синтезованими з нафтохімічних продуктів, синтезовані з рослинної олії ПАР мають виняткову екологічність та поверхневу активність.

У роботі [38] оцінювали властивості дисиметричної поверхнево-активної речовини Gemini нового класу ПАР. Дисиметричну гемінсульфосукцинатну поверхнево-активну речовину (ДГСС) синтезували з рослинної олії. Структура продукту була підтверджена аналізами з перетворенням Фур'є в інфрачервоному діапазоні та ядерно-магнітним резонансом. Випробування властивостей ДГСС показали, що вона може суттєво знизити поверхневий натяг, має гарну емульгувальну та змочувальну здатність і низьке піноутворення. У подальшому ДГСС застосували у якості жирувального агента для змащування колагенових волокон та поліпшення фізико-механічних властивостей шкіри (*рис. 1.5*).

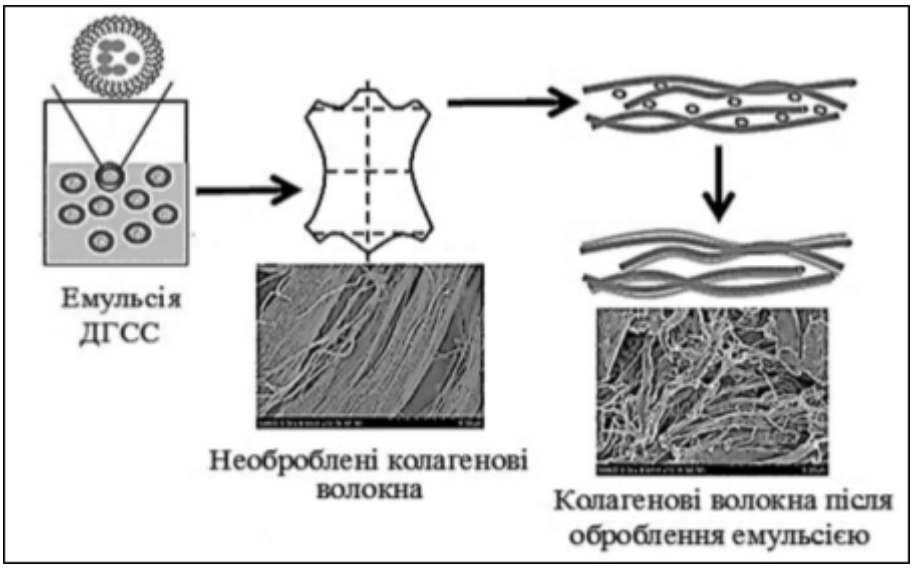


Рис. 1.5. **Оброблення шкіри емульсією ДГСС** [38].

Порівняно зі шкірою, обробленою 14 мас. % комерційного жирувального агента, шкіра оброблена 8 мас. % ДГСС, досягає такого ж жирувального ефекту. Співвідношення біохімічної потреби у кисні (БПК5) та хімічної потреби у кисні (ХПК) розчину після жирування перевищувало 0,3. ДГСС має хороший жирувальний ефект і цінові переваги на ринку, легко піддається біологічному розкладанню. Отже, створений продукт має гарні перспективи для застосування у шкіряній промисловості у якості жирувального агента.

Мета роботи [39] полягала у тому, щоб кількісно проаналізувати жири, видалені зі шкури, розробити спосіб їх модифікації для повторного використання у жируванні шкіри та оцінити абсорбцію жиру. За результатами дослідження запропоновано спосіб жирування з використанням натуральних жирів, видалених зі шкури у підготовчому цеху, що перетворює потік відходів на цінний ресурс. Така інтеграція процесів може підвищити прибутковість та знизити негативний вплив на навколишнє середовище, що є серйозною

проблемою у шкіряній галузі.

У роботі [40] зазначається поширення на практиці самоемульгуючих натуральних та синтетичних жирувальних матеріалів, отриманих шляхом сульфатування або сульфування жирувальних речовин сірчаною кислотою або бісульфітовою сумішшю. У сульфатованих жирувальних речовинах сірчана кислота зв'язана за ефірним типом, а у сульфованих утворюється сульфогрупа, що не відщеплюється і приєднується за типом C-SO_3H. Введення групи -OH підвищує розчинність продукту, а утворення сульфонів веде до укрупнення частинок вихідних речовин з наданням їм специфічних властивостей. Сульфатовані та сульфовані жири надають шкіряним матеріалам гідрофільного характеру, який проявляється тим сильніше, чим вищий ступінь модифікації. Ступінь гідрофільності залежить також від виду зв'язків, які утворюються між сполуками, що вводяться, та волокнами оброблюваного матеріалу. Перевагою сульфатованих і сульфованих жирів порівняно з іншими жирувальними речовинами є широка область їх застосування. Це обумовлено тим, що модифікація надає жирам розчинності у воді з отриманням стабільних емульсій та покращує зв'язок жирів із волокнами дерми, підвищує стійкість жирів до впливу води, електролітів, солей кальцію та магнію. Оскільки сульфатовані та сульфовані жири стабільні при кислому pH, вони більш глибоко проникають у внутрішні шари дерми, внаслідок чого шкіра набуває м'якості та гарного грифу. Ці жири менше мігрують під час процесу сушіння і не знижують адгезію оздоблювальної плівки. Сульфатовані, сульфовані жири та олії відрізняються також тим, що добре відкладаються на волокнах дерми, причому відбувається часткове додублювання. Зв'язана з органічними сполуками сірчана кислота не руйнує шкіру.

За допомогою простих та ефективних тіолен-клік-реакцій китайські вчені отримали три модифіковані рицинолеїнові кислоти (гідроксильована RA-OH, амінована RA-NH_2, карбоксильована RA-COOH) з відновлюваної рицинолеїнової кислоти RA та комерційно доступних сульфгідрильних сполук у якості сировини [41]. Отримані модифіковані продукти надалі використали як натуральні мастила для приготування екологічно чистих засобів для шкіри для автомобільного салону з низьким коефіцієнтом запотівання. За допомогою теоретичних прогнозів моделювання молекулярної динаміки та регулярних експериментальних характеристик дослідили вплив молекулярної структури цих продуктів на ступінь затуманювання та вміст вільного жиру у шкірі. Введення у рицинолеїнову кислоту OH-, NH_2- та COOH-груп може підвищити її здатність утворювати міцні міжмолекулярні зв'язки з колагеновими волокнами, що підтверджується значенням міцності зв'язків, отриманих в результаті моделювання молекулярної динаміки. За міцністю зв'язків продуктів модифікації з колагеном виявлено послідовність: RA-OH > RA-COOH > RA-NH_2 > RA, що вказує на низьку швидкість міграції модифікованих рицинолеїнових кислот та їх очевидний змащувальний ефект на волокнах колагену. Серед усіх досліджуваних продуктів продукт RA-OH демонструє найбільш сильну міжмолекулярну взаємодію з колагеном і важко мігрує з колагенової матриці; таким чином, жирована RA-OH шкіра демонструє

найнижчі показники «розмивання» та вмісту вільного жиру (відповідно 6,38 мг і 12,4 %), а також чудову м'якість та гарні фізико-механічні властивості. В цілому, поєднання відновлюваних рицинолеїнових кислот із «зеленими» тіоленовими клік-реакціями забезпечує нову стратегію приготування стійких жирувальних засобів для виготовлення шкіри для автомобільного салону з низьким коефіцієнтом запотівання. Слід додати, що стічні води після такого жирування є біорозкладними, це сприяє покращенню екологічного стану на підприємствах галузі.

Потенційне забруднення навколишнього середовища через виробництво хромової шкіри обумовлює розвиток технології екологічно чистого безхромового дублення. Однак, при слабкому позитивному заряді дублена без хрому шкіра не може міцно зв'язуватися з аніонними барвниками, що призводить до низької якості готової продукції. Виходячи з цього, групою вчених за методом вільнорадикальної полімеризації синтезовано жирувальний агент у вигляді полімеру p(DM-co-[DDVIM]Br)PS [42]. Результати комплексного дослідження структури та властивостей цільового продукту показали, що його використання не лише робить колагенові волокна більш пухкими, а й покращує спорідненість між шкірою та аніонним барвником. Швидкість поглинання шкірою жиру та барвника знаходиться на рівні 99 %. Оскільки робочі жирувальні та фарбувальні розчини прозорі, їх можна використовувати як чисті матеріали в процесі жирування шкіри безхромового дублення. Шкіра, оброблена p(DM-co-[DDVIM]Br)PS, має більш високе значення показника K/S (співвідношення коефіцієнтів поглинання K та розсіювання S, яке використовується для визначення глибини кольору пофарбованого матеріалу, яке у даному випадку становить 12,80) і більш м'яка, ніж шкіра, оброблена комерційним жирувальним агентом. Отже, дане дослідження може допомогти не лише прискорити абсорбцію аніонних вологих оздоблювальних матеріалів, а й зменшити забруднення навколишнього середовища, викликане дубильними сполуками хрому, надавши цим приклад більш чистого шкіряного виробництва.

Всебічне просування системи органічного дублення без хрому, як неминучий тренд чистішого шкіряного виробництва, зазначено і у роботі [43]. Однак, дисбаланс заряду на межі між звичайним аніонним вологим оздоблювальним матеріалом та шкірою органічного дублення призводить до низької якості готової продукції. З метою створення додублювального та жирувального матеріалу подвійного функціонального характеру для вологого оброблення шкіри вченими синтезовано амфотерний полімер P(AA-AM-C12DM) за методом вільнорадикальної полімеризації у водній системі з використанням акрилової кислоти (AA), акриламіду (AM), (2-метакрилоїл-оксиетил) і додециламонію броміду (C12DM) у якості сировини. Одержаний продукт у подальшому застосували для оброблення шкіри органічного дублення TWS. Комплексна структурна та експлуатаційна характеристика P(AA-AM-C12DM) підтвердили наявність амфотерних груп і довгих гідрофобних ланцюгів.

Визначено середньочисельну молекулярну масу та ізоелектричну точку, які дорівнюють 6396 г моль$^{-1}$ і 5,16 відповідно. Встановлено, що утворення

водневих та іонних зв'язків внаслідок взаємодії карбоксильних та амідних груп і катіона N^+ полімеру P(AA-AM-C12DM) з бічними аміно-, гідроксильними та карбоксильними групами колагену позитивно позначилось на підвищенні фізико-механічних властивостей шкіри, її реактивності щодо аніонного барвника. Крім того, амфотерний полімер P(AA-AM-C12DM) продемонстрував чудові екологічні переваги порівняно з комерційним жирувальним засобом, підвищуючи абсорбцію барвника до 96,57 %. Одержані результати забезпечують потенційне застосування P(AA-AM-C12DM) для гарної координації з екологічно чистою системою органічного безхромового дублення, що сприятиме більш чистому виробництву у шкіряній промисловості.

Для створення комплексного додублювально-жирувального агента (ARFMDD) для рідинного оздоблення екологічно чистої шкіри безхромового органічного дублення (TWS) у роботі [44] змішали амфотерний полімер з рициновою олією. Амфотерний полімер одержали радикальною полімеризацією броміду 1-додецил-3-вінілімідазолу, диметиламіноетил-метакрилату та малеїнового ангідриду. Комплексне дослідження показало, що ARFMDD збільшив повноту та м'якість шкіри TWS дублення, а також підвищив абсорбцію барвника до 98,33 %. При цьому готова шкіра мала яскравий колір і високу стійкість забарвлення після фарбування. Вражає те, що, порівняно з традиційними процесами фарбування, відсутність кислотної фіксації шкіри, обробленої ARFMDD, не вплинула на характеристики шкіри. Загальний вміст органічного вуглецю у відходах процесу фарбування без кислотної фіксації був знижений на 66,49 %. На думку авторів, пропонована інтегрована амфотерна полімерна система «додублювання-жирування» для рідинного оздоблення шкіри реалізує загальні цілі зниження забруднення довкілля, прискорення хімічного поглинання та спрощення процесу, що сприяє сталому розвитку шкіряної промисловості.

Дослідження [45] зосереджено на синтезі та характеристиці двох різних частинок нанокремнезему (NS-1та NS-2), призначених для жирування шкіри.

Продукт NS-1 отриманий за реакцією, що каталізується основою, при кімнатній температурі з використанням екологічно чистого підходу на основі золь-гель, у той час як NS-2 синтезований з використанням біфункціональних силанових сполучних агентів у середовищі, що каталізується кислотою, при температурі 60 °C. Після того, як частинки NS у різній кількості додали окремо до мастила (позначення NSL-1 і NSL-2), їх використали у якості нано-силікатного наповнювача під час жирування шкіри. Порівняно із частинками NS-2 частинки NC-1 з аморфною та сферичною структурою мали кращу термічну стабільність (при 700-900 °C), менший розмір (150 нм) та інший гранулометричний склад, а також гарну змочуваність за рахунок меншого крайового кута (29 °). Аналіз СЕМ визначив, що продукт NSL-1, який містить 10 % однорідних частинок нанокремнезему, забезпечує добру ізоляцію та міжфібрилярне розкриття волокнистої структури. Порівняно з іншими мастило, наповнене NS-1, давало гарний змащувальний ефект і краще зміцнювало сітчасту волокнисту структуру дерми, утворену з дуже тонких і щільних колагенових волокон. Крім того, шкіри, оброблені мастилом, наповненим NS-1,

продемонстрували кращі результати органолептичного оцінювання, випробування міцності на розтяг, подовження та поглинання жиру. Використання частинок NS за допомогою більш екологічного золь-гелевого підходу забезпечило ефект добре наповненої шкіри, що вказує на потенціал нового продукту як змащувального агента для шкіри.

Оскільки акрилові полімери мають спорідненість до шкіри хромового методу дублення, вони широко використовуються для додублювання. Однак, іноді додублені ними шкіри мають меншу інтенсивність забарвлення та гірші структурні властивості через високу аніонну активність, яка змінює катіонну поверхню шкіри, викликаючи меншу взаємодію барвників і жирувальних речовин зі шкірою. В Іспанії запропоновано використовувати для додублювання модифіковані поліакрилати [46]. Авторами оцінено властивості додубленої шкіри та зроблено висновок, що цей тип смол покращує деякі властивості шкіри, уникаючи проблем із фарбуванням та жируванням, притаманних традиційним акриловим смолам. Структура та молекулярна маса модифікованих поліакрилатів відіграють цікаву роль у поліпшенні фіксації барвників і жирувальних речовин, а також у їх нижчому аніонному заряді порівняно з традиційними акриловими смолами. Було помічено, що готова шкіра має кращу інтенсивність кольору та м’якість. Більш того, використання нового додублювача сприяє абсорбції барвників і жирувальних речовин, що означає поліпшення екології рідинного оздоблення.

У роботі [47] синтезовано різні додублюючі акрилові полімери з акриловою кислотою, як основним мономером, та з восьмими іншими акрилатними мономерами (MAA – метилакрилова кислота, EA – етилакрилат, BA – бутилакрилат, VAC – вінілацетат, MA – метилакрилат, AM – акриламід, IA – ітаконова кислота, HEA-2 – гідроксиетилакрилат). Вісім кополімерів застосовувалися в процесі додублювання окремо, після чого обговорювалася еластичність отриманої шкіри. Результати показали, що еластичність шкіри можна перевірити, розрахувавши модуль пружної деформації Юнга, який є змінною ділянкою на кривій навантаження-переміщення і може бути незалежним параметром при характеристиці фізичних властивостей шкіри. Обговорювався зв’язок між еластичністю та дозуванням кополімеру, внаслідок чого з’ясувалося, що кожен сомономер мав певне дозування, при якому отримана шкіра мала найнижчий модуль Юнга. У подальшому за тих самих умов порівнювали вплив восьми сомономерів на еластичність шкіри. Було показано, що м’які сомономери BA і EA роблять більший внесок в еластичність шкіри, ніж інші вибрані сомономери.

Ефективним підходом до усунення забруднення хромом і досягнення сталого розвитку шкіряної промисловості є виробництво шкіри без вмісту металів. Однак, високе водопоглинання та невідповідність зарядових властивостей між шкірою та аніонними хімікатами під час подальшого рідинного оздоблення призводять до незадовільних властивостей шкіряних виробів, тим самим обмежуючи промислове застосування технологій безметалевого дублення. З урахуванням викладеного синтезовано ряд катіонних амфіфільних акрилових кополімерів (PSD) з різними молярними

співвідношеннями гідрофобного мономеру до катіонного гідрофільного мономеру, які були застосовані при додублюванні шкіри без вмісту металів. Ці кополімери можуть ефективно проникати в ієрархію колагенових фібрил та міцно зв'язуватися з карбоксильними групами колагену, утворюючи тонке гідрофобне покриття на поверхні фібрил завдяки малому розміру частинок (< 70 нм), чудовій поверхневій активності та катіонним аміногрупам (3-27 мкмоль/г). Моделювання молекулярної динаміки (MD) підтверджує, що основною рушійною силою між PSD та колагеном є електростатична взаємодія. Випробування на водостійкість показує, що амфіфільний PSD забезпечує помірну гідрофобність безметалевої шкіри, що вказує на покращення комплексних властивостей останньої. Додублювання PSD прискорює поглинання аніонних барвників і жирувальних речовин (> 90 %), створює чудовий ефект наповнювання та яскраве забарвлення шкіри. Молярне співвідношення гідрофільного та гідрофобного мономерів відіграє важливу роль у продуктивності PSD. Гідрофобні сегменти сприяють підвищенню гідрофобності, а катіонні – регулюванню заряду шкіри та міцному зв'язування хімічних матеріалів після дублення. Таким чином, багатофункціональні додублюючі агенти PSD можуть задовольнити потреби в універсальних типах шкіри без вмісту металів та обіцяють стимулювати сталий розвиток шкіряної промисловості [48].

Для виробництва шкіри спеціального призначення, наприклад, для військового знаряджения, застосовуються передові технології, оскільки така шкіра повинна мати надзвичайну гідрофобність, зберігаючи при цьому повітропроникність та здатність відводити вологу. Тому виробники шкіри повинні використовувати такі дубильні речовини, які у змозі надати достатню водонепроникність і паропроникність. У дослідженні [49] вивчено вплив технологій додублювання та жирування для перетворення напівфабрикату Вет блу на готову військову шкіру на її водонепроникність та повітропроникність. Проведено порівняльне оцінювання шкір, вироблених на шкіряних заводах Литви та Казахстану. Шкіри були охарактеризовані за хімічним аналізом і властивостями поглинання вологи, паропроникності та поглинання водяної пари. Встановлено, що використання додублюючих складів з вільними карбоксильними групами, складних емульгаторів і таких гідрофобних продуктів, як водонерозчинні жири та гідрофобні силікони, дозволяє отримувати шкіру з високими водовідштовхуючими властивостями та достатньою повітропроникністю. Більш ефективними виявились багатофункціональні жируючі засоби, здатні оточувати волокна водовідштовхувальною плівкою та підвищувати поверхневий натяг з водою. Водовідштовхувальне оброблення хімічними матеріалами, які заповнюють міжволоконні простори шляхом водопоглинання та утворення емульсії, забезпечує нижчу повітропроникність шкіри. Якість шкіри пов'язана із її структурою та водонепроникністю. Правильно підібрані: хімічні матеріали та їх композиції з гармонізованими властивостями, способи нанесення таких композицій дозволяють виготовляти шкіру з бажаними властивостями навіть з сировини низької якості.

Вважається, що амфотерні полімери, як агенти повторного дублення шкіри, ефективно вирішують проблему дисбалансу зарядів між шкірою безхромового дублення та звичайними аніонними мокрими оздоблювальними матеріалами і покращують якість готової шкіри. Однак, поточні проблеми (використання значної кількості хімічних реагентів, громіздкість процесів і т.і.), пов'язані з процесами рідинного оздоблення безхромової шкіри, призводять до помітних перешкод у вигляді високих забруднюючих викидів та споживання енергії. Шляхом вільнорадикальної полімеризації отримано амфотерний акриловий полімер (AARFA) із функціями повторного дублення та жирування, який має широкий діапазон молекулярної маси (10-100 кДа) та великий розмір частинок (~200 нм). Моделювання та експерименти за допомогою молекулярної динаміки показали, що AARFA демонструє хорошу дисперсію у воді, а його агрегаційну поведінку можна модулювати шляхом регулювання pH. Крім того, у роботі застосували AARFA у швидкому та скороченому процесі рідинного оздоблення (RRWF) безхромової шкіри. Порівняно зі звичайним процесом рідинного оздоблення (CWF) (тобто з використанням 10 % додублювачів і 10 % жиру), 12 % AARFA забезпечило диспергувані колагенові волокна, покращені фізичні та органолептичні властивості, чудову ефективність фарбування. Процес RRWF значно заощадив робочий час (на ~31 %), зменшив споживання хімікатів на ~35 % і продемонстрував кращу здатність до розкладання стічних вод. Розроблений процес RRWF обіцяє безхромове виробництво шкіри з низьким споживанням енергії та меншими викидами вуглецю [49].

Робота [50] присвячена створенню біополімеру на основі сировини, що не походить із нафтохімії, для зменшення впливу на навколишнє середовище. Для цього одержано продукт для додублювання на акриловій основі, у якому частину викопної сировини замінено полісахаридами, отриманими з біомаси. Для визначення впливу на навколишнє середовище проведено оцінювання життєвого циклу (LCA) нового біополімеру та стандартного продукту. Спроможність до біологічного розкладання обох продуктів визначали вимірюванням співвідношення БПК5/ХПК. Продукти характеризували за методами ІЧ-спектроскопії, гель-проникної хроматографії та визначення вмісту вуглецю-14. Новий продукт порівнювали зі стандартним викопним продуктом, а також оцінювали основні властивості шкіри та промислових стоків. Результати показали, що новий біополімер забезпечує шкірі подібні органолептичні характеристики, більш високу здатність до біологічного розкладання та краще виснаження робочих розчинів. Оцінювання життєвого циклу дозволило зробити висновок, що новий біополімер знижує вплив на навколишнє середовище у 4 з 19 проаналізованих категорій впливу. Проведено аналіз чутливості, коли похідну полісахариду було замінено на похідну білка. За одержаними результатами автори прийшли до висновку, що біополімер на основі білка зменшив вплив на навколишнє середовище у 16 з 19 досліджуваних категорій.

Акрилова смола є найпопулярнішим додублюючим засобом завдяки своїй здатності вибіркового наповнювання та відсутності формальдегіду. Ефективність повторного дублення акрилової смоли в основному залежить від її глибини проникнення та наповнювання топографічних ділянок шкіри. Тому для

покращення ефективності додублювання необхідно повністю розуміти фактори, що впливають на масообмін і розподіл акрилової смоли в шкірі. Використовуючи флуоресцентну індикаторну техніку, Ying Song із співавторами [51] виявив, що саме структура та заряд шкіри, а також дозування акрилової смоли, а не її молекулярна маса, є важливими факторами, які впливають на швидкість проникнення акрилової смоли в шкіру. У цьому дослідженні, з точки зору електростатичної взаємодії, було вивчено вплив нейтралізуючого pH і таких допоміжних засобів повторного дублення, як конденсованої фенолсульфонової кислоти та натрію карбоксиметилцелюлози, на проникнення та розподіл акрилової смоли в шкірі.

Завдяки одержаній інформації зроблено наступний висновок: використання конденсованої фенолсульфонової кислоти та натрієвої солі карбоксиметилцелюлози посилило проникання акрилової смоли в шкіру. Зменшення електростатичної зв’язувальної сили між акриловою смолою та шкірою сприяє проникненню акрилової смоли в шкіру. Підвищення рівня нейтралізації pH або використання відповідних допоміжних засобів для повторного дублення може ефективно зменшити електростатичну взаємодію між акриловою смолою та шкірою.

В іншій роботі за участю Ying Song [52] досліджено вплив молекулярної маси додублюючого агента на основі акрилової смоли на його проникнення в шкіру та властивості додубленої шкіри. Після додублювання шкіри хромового дублення чотирма флуоресцентними акриловими смолами з різними середньо ваговими молекулярними масами (Mw) від 5000 до 200 000 було зазначено, що Mw акрилових смол не є основним фактором, що впливає на їх проникнення в шкіру. Фактично, дозування акрилової смоли та заряд шкіри є більш важливими факторами, що впливають на швидкість проникнення. Крім того, збільшення Mw акрилової смоли приводить до збільшення товщини шкіри та зниження її м’якості, що в основному пояснюється тим, що акрилові смоли з більш високою Mw можуть проникнути в більш великі проміжки між колагеновими волокнами та сприяти кращому ефекту наповнювання. Більше того, якщо акрилові смоли використовувалися разом з іншими аніонними додублюючими агентами під час додублювання, то проникнення і рівномірність розподілу акрилових смол значно покращились, і в той же час, акрилові смоли з різними молекулярними масами виявили майже однаковий ефект щодо властивостей отриманих шкір.

Результати дослідження [53] показали, що стійкість додублених шкір до сухого тепла не завжди корелює з їх гідротермічною стійкістю. Так, нагрівання шкіри при 150 °C протягом 30 хвилин у сухому стані призвело до незначного пошкодження зшивання колагенових волокон, такому як руйнування водневих зв’язків або інших слабких поперечних зв’язків. Збільшення вмісту води в шкірі негативно впливає на стійкість шкіри до сухого тепла. Тому було відмічено, що додублювач з нижчою гідрофільністю призводить до більш високої стійкості шкіри до сухого тепла. Крім того, скоріш за все, додублювачі з хорошою наповнювальною здатністю і термічною стабільністю більш ефективні у досягненні високої стійкості шкіри до сухого тепла.

У зв’язку з більш свідомим відношенням до навколишнього середовища

виникло занепокоєння щодо засобів для додублювання шкіри, які нетоксичні та біологічно розкладаються. Згідно з європейським стандартом 2002/231/ЕС, вміст вільного формальдегіду у виробах з натуральної шкіри має бути менше 150 мг/кг. Проте, вміст вільного формальдегіду в одному із поширених засобів для додублювання – багатофункціональному додублювачі (МТА) становить 372,22 мг/кг, що значно перевищує граничне значення. З урахуванням цього, у роботі [54] у якості альтернативи формальдегіду використали глутаровий альдегід для модифікації акрилового полімеру. Таким чином отримали амфотерний акриловий додублювач, який потім використали для додублювання. За результатами дослідження додублювання та допоміжного фарбування встановили, що вміст вільного формальдегіду в амфотерному акриловому дубителі, модифікованому глутаральдегідом, становить лише 4,17 мг/кг, а завдяки наявності аміногруп в додублювачі покращилась якість фарбування шкіри за рахунок електростатичної взаємодії в системі «колаген-хімічний матеріал». Порівняно зі шкірою, обробленою аніонним акриловим додублювачем, залишкова концентрація барвника у стічній воді після фарбування шкіри, додубленої амфотерним акриловим додублювачем, зменшилася з 17,4 мг/л до 10,0 мг/л. Співвідношення БПК5/ХПК стічної води після додублювання полімером, отриманим на основі реакції Манніха, становило лише 0,32 – це вказує на те, що додублюючий агент є біологічно розкладеним. Пофарбована шкіра у дослідній групі мала кращу стійкість до тертя та промивання водою, гарну термічну стабільність, повноту та кращі фізико-механічні властивості.

У Китаї синтезували п’ять амфотерних акрилових полімерів (ААР) шляхом вільнорадикальної кополімеризації з акриловою кислотою та п’ятьма різними катіонними акриловими мономерами [55]. Досліджено вплив структури катіонного мономеру на агрегаційну поведінку ААР. Агрегація ААР у водному розчині показала залежність від pH та концентрації. Аналіз розсіювання світла виявив, що Poly (AA-co-MAPTAC) і Poly (AA-co-DMAPMA) були у формі згорнутих лінійних гнучких ланцюгів з малим розміром частинок Rg (7,6 нм і 14,8 нм відповідно) поблизу pI. Однак, Poly (AA-co-DAC), Poly (AA-co-DMC) і Poly (AA-co-DMAEMA) були у формі порожнистих сфер і демонстрували серйозну агрегацію. Квантово-хімічні розрахунки показали, що амідні групи в катіонних мономерах MAPTAC і DMAPMA посилюють нуклеофільність ААР. Таким чином, відповідні ААР можуть нести велику кількість катіонних зарядів, щоб уповільнити їх агрегацію, коли значення pH просто піднімається вище pI. Очікується, що одержані результати стануть теоретичними джерелами для синтезу та широкого застосування ААР.

Проведені на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну численні дослідження з розроблення ресурсозберігаючих технологій виробництва шкіри мінералполімерного та хромового дублення різного призначення з різних видів сировини свідчать про доцільність використання під час процесів додублювання-наповнювання полімерних сполук на основі ненасичених карбонових кислот: це дозволяє отримати високоякісні шкіряні вироби при

зменшеній витраті сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів, ощадливому відношенні до навколишнього середовища [57-61].

Висновки до розділу 1

Аналіз показників діяльності України на ринку шкіряних матеріалів вказує на необхідність формування товарних і технологічних спеціалізацій вітчизняної шкіряної галузі у вигляді виробництва натуральних шкір з природною лицьовою поверхнею із сировини великої рогатої худоби як найбільш конкурентоспроможної продукції на світовому ринку. Створення такої продукції за умови ресурсоощадження, удосконалення виробничих процесів та зменшення забруднення навколишнього середовища є головним трендом розвитку шкіряної промисловості. Разом з тим, у сучасних способах (технологіях) оброблення шкіри досі існують проблеми, що ускладнюють досягнення окреслених перспектив. Значною мірою це обумовлено використанням застарілих прийомів оброблення та недостатньо ефективних хімічних матеріалів.

За результатами оцінювання існуючих уявлень та останніх досліджень у галузі жирування, додублювання та наповнювання, як основних процесів рідинного оздоблення натуральної шкіри, встановлено доцільність пошуку та використання більш ефективних жирувальних матеріалів та полімерних сполук нового покоління. Акрилові полімери є найпопулярнішими додублюючими засобами завдяки своїй здатності вибіркового наповнення та відсутності формальдегіду. Проте, у деяких публікаціях зазначається, що додублювання поліакрилатами іноді може спричиняти зменшення взаємодії барвників та жирів зі шкірою, що негативно позначається на її забарвленні та фізико-механічних властивостях.

Модифікація жирів шляхом сульфування, сульфатування, окиснення та ін. надає продуктам модифікації розчинності у воді з отриманням стабільних емульсій, покращує зв’язок жирів із волокнами дерми, підвищує міцність, пружно-пластичні, гігієнічні та інші важливі властивості шкіри.

З урахуванням викладеного вище, сформульовано мету та завдання даного дослідження – розроблення ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням інноваційного підходу, який здатний забезпечити високу якість готової шкіри при більш ефективному використанні дефіцитних сировинно-матеріальних ресурсів, ощадливому відношенні до навколишнього середовища, при цьому уникаючи проблем традиційних акрилових смол із фарбуванням, жируванням та властивостями шкіри. Суть такого підходу полягає в обгрунтованому використанні нової серії акрилових полімерів у додублюванні-наповнюванні та модифікованих жирів у жируванні шляхом комплексного дослідження будови та властивостей цих матеріалів, а також закономірностей, що відбуваються у системі «колаген-хімічний матеріал».

Список використаних джерел до розділу 1

1. Виклики майбутнього для промислового розвитку України : наук. доп. / за ред. Л. В. Дейнеко. Київ, 2022. 184 с. URL: https://ief.org.ua/publication/naukovi-dopovidi/2022/vyklyky-maybutnoho-dlja-promyslovoho-rozvytku-ukrainy (дата звернення: 15.02.2024).
2. Скрипниченко М. І. Оцінка втрат України від воєнного вторгнення РФ: макроекономічний вимір. *Економіка і прогнозування*. 2022. № 1. С. 8–51. DOI: https://doi.org/10.15407/eip2022.01.008
3. Легка промисловість України: реалії та перспективи розвитку : експерт.-аналіт. доп. / ред. І. М. Грищенка. Київ : КНУТД, 2015. 82 с.
4. Sheludko E., Zavgorodnia M. Ukraine's industry during the war: losses and priorities for recovery. *Mind journal*. No. 14. P. 1–14. DOI: https://doi.org/10.36228/MJ.14/2022.4
5. Андреєва, О. А., Грищенко І. М., Зварич П. Т. Особливості шкіряно-хутрової сировини. Київ : Світ Успіху, 2018. 415 с.
6. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ВІПОЛ, 1996. 744 с.
7. Паламар В. Ринок натуральних шкір в Україні. *Товари і ринки*. 2017. № 2(2). С. 117–126.
8. Бондарєва А., Жолдак М., Мокроусова О. Україна на світовому ринку шкіряних матеріалів. *Товари і ринки.* 2021. № 2. С. 16–32. DOI: https://doi.org/10.31617/tr.knute.2021(38)02
9. International Trade Center. Market Access Map. URL: https://www.macmap.org/QuickSearch/CompareTariffs/CompareTariffs.aspx?s%0Dubsite=open_access (date of access: 12.03.2024).
10. Державна служба статистики України. URL: https://www.ukrstat.gov.ua/ (дата звернення: 15.03.2024).
11. The Future of the Leather Industry: Navigating Emerging Technologies and Market Shifts. *Linkedin*. URL: https://www.linkedin.com/pulse/future-leather-industry-navigating-emerging-technologies-market-9yx5c (date of access: 12.03.2024).
12. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
13. Pocket Book for the Leather Technologists. 4th ed. Ludwigshafen : BASF, 2007. URL: https://www.academia.edu/42230156/Book_for_Leather_BASF (date of access: 12.03.2024).
14. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 189 с.
15. Arellano-Sánchez M. G., Devouge-Boyer C., Hubert-Roux M., Afonso C., Mignot
16. M. Chromium Determination in Leather and Other Matrices: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2022. Vol. 52, Iss. 7. P. 1537–1556. DOI: https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1890545

17. The process of tanning: the wet phase of the leather processing. *Superior*. URL: https://superior.it/en/blog/the-process-of-tanning-the-wet-phase-of-the-leather-processing/ (date of access: 12.03.2024).
18. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
19. Лук'янець Л. А., Антипов О. В. Встановлення доцільності застосування полімерних матеріалів для рідинної обробки шкіри. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2009. № 4(48). С. 62–66.
20. About leather (dyes and pigments). *Y'2 Leather*. URL: https://y-2leather.com/en/news/145?srsltid=AfmBOooCm72aEMxkir8ZvJCF5e20IazGypfsxjTxcYQjnMoGCuW2iEIM (date of access: 12.03.2024).
21. Chemistry and Technology of Natural and Synthetic Dyes and Pigments / eds.: A.K. Samanta, N. Awwad, H. M. Algarni. London: IntechOpen, 2020. 304 p.
22. Хімія барвників: навч. посіб. / уклад.: П. І. Ягодинець, О. В. Скрипська, Ю. М. Андрійчук. Чернівці : ЧНУ, 2019. 92 с.
23. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications / ed. K. Hunger. Wiley, 2003. 660 p.
24. Заєць А., Андреєва О. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2023. № 4(323). С. 131–138. DOI: https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-138
25. Андреєва О. А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблювання шкір. *Легка промисловість*. 2005. № 1. С. 49–50.
26. Covington A. D., Wise W. Tanning Chemistry: The Science of Leather. 2nd Ed. London: Royal Society of Chemistry, 2019. 733 p.
27. Pervaia N., Borschevska N., Andreyeva O., Lypskyi T. Laser Finishing in the Decoration of Leather Products. *ICAMS 2022 Advanced Materials and Systems* : 9th International Conference, Bucharest, 26–28 October 2022. Bucharest, 2022. P. 333–338. DOI: https://doi.org/10.24264/icams-2022.III.13
28. Павлюк А., Борщевська Н., Івасенко М. Визначення основних технологічних характеристик процесу оздоблення вишивкою виробів зі шкіри. *KyivTex&Fashion* : тези доп. IV Міжнар. наук.-практ. конф. текстильних та фешн технологій, м. Київ, 20 жовт. 2020 р. Київ, 2020. С. 98–99.
29. Первая Н. В., Андреєва О. А., Лошкарьова І. І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія Технічні науки*. 2019. № 5(277). С. 126–133. DOI: https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2019-277-5-126-133
30. Андреєва О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблення шкір з використанням поліфункціональних сполук: дис…. д-ра техн. наук: 05.19.05 – Технологія шкури та хутра. – К. : КНУТД, 2005, 366 с.

31. Mahboob S., Ahmad S., Dewani R., Soomro S., Noushad M., Ayaz T., Pervez M. Fatliquor Development from Hemp Oil to Produce High-Quality Natural Finished Leather. *Indonesian Journal of Chemistry and Environment*. 2022. Vol. 5, No. 1. P. 9–16.
32. Класифікація шкіри за способом фарбування. *Vito Palazzo*. URL: https://vito-palazzo.com/ua/okraskakoji (дата звернення: 15.03.2024).
33. Sahu B., Sathish M., Jayakumar G. Chemically Modified Castor Oil for Softening of Leather – A Novel Approach. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2021. Vol. 116, No. 4. P. 119–125. DOI: https://doi.org/10.34314/jalca.v116i4.4283
34. Nkwor A. N., Ukoha P. O. Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. *Heliyon*. 2020. Vol. 6, Iss. 1. e03009. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03009
35. Bajza Z., Vrcek I. Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties. *Journal of Materials Science*. 2001. Vol. 36, No. 21. P. 5265–5270.
36. Zengin G., Afşar A. Use of natural fat emulsions in fatliquoring process and investigation of fatty spue formation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2011. Vol. 106, No. 3. P. 83–91. URL: https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3317/2568 (date of access: 12.03.2024).
37. Chen Z., Luo T., Zhang X., Peng B., Zhang C. Typical defects of natural phospholipid fatliquors in leather industry and their solutions. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2021. Vol. 116, No. 11. P. 401-410. DOI: https://doi.org/10.34314/jalca.v116i11.4663
38. Jucyte A., Valeika V., Sirvaityte J., Beleska K., Valeikiene V. Peculiarities of fatliquor emulsion preparation adding essential oils and the fatliquoring effect on leather properties. *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 706. P. 89–93. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.706.89
39. Ma J., Gao J., Wang H., Lyu B., Gao D. Dissymmetry Gemini Sulfosuccinate Surfactant from Vegetable Oil: A Kind of Environmentally Friendly Fatliquoring Agent in the Leather Industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5(11). P. 10693–10701. DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02662
40. Santos L. M., Gutterres M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2007. Vol. 15, No.1. P. 12–16.
41. Kubelka Vaclav. Tuky, oleje a emulse v koželužství (veľký formát). Bratislava: SAV, 1954, 254 s.
42. Zhang Y., Liu C., Ma J., Zhang W., Fan Q., Ma Z. Relationship between the Structure of Modified Ricinoleic Acids via the Thiol–Ene Click Reaction and the Fogging Value of Fatliquored Leather. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10, Iss.40. P. 13288–13300. DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02364
43. Hao D., Wang X., Liu X., Zhu X., Sun S., Li J., Yue O. A novel eco-friendly imidazole ionic liquid based amphoteric polymers for high-performance fatliquoring in chromium-free tanned leather production. *Journal of Hazardous*

Materials. 2020. Vol. 399. P. 123048.
44. Liu X., Wang W., Wang X., Sun S., Wei C. A "Taiji-Bagua" inspired multi-functional amphoteric polymer for ecological chromium-free organic tanned leather production: Integration of retanning and fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 319. P. 128658. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128658
45. Wei C., Wang X., Wang W., Sun S., Liu X. Bifunctional amphoteric polymer-based ecological integrated retanning/fatliquoring agents for leather manufacturing: Simplifying processes and reducing pollution. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 369. Art. 133229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133229
46. Erciyes A. Eco-friendly nano silica-filled lubricant for fatliquoring leather. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 295. P. 127194. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127194
47. Canudas M., Menna N., Torrelles A., de Pablo J., Morera J. M. Modified polyacrylates as a new leather retanning agents. *"Benign by Design" Leather - The Future through Science and Technology*: 35th IULTCS Congress 2019, Dresden, June 25–28, 2019. Dresden, 2019. https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-340885 (date of access: 20.02.2024).
48. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. Vol. 103(11). P. 363–369.
49. Yi Y., Sun Q., Li Q., Shi B., Wang Ya. Cationic amphiphilic acrylic copolymer retanning agent for metal-free eco-leather production. *Progress in Organic Coating*. 2024. Vol. 187. P. 108–109. DOI: https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108109
50. Jankauskaitė V., Jiyembetova I., Gulbinienė A., Širvaitytė J., Beleška K., Urbelis V. Comparable Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. I. Influence of Retanning and Fatliquoring Agents on Leather Structure and Properties. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2012. Vol. 18, No. 2. P. 150–157.
51. Xiao Y., Wang Y., Ren K., Wang Ch., Sang J., Ma M., Ma L., Lin W. Engineering Design of Amphoteric Acrylic Polymer for Rapid and Reduced Wet-Finishing Process of Eco-Leather Production Towards Energy Saving and Carbon Reduction. DOI: http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5101544
52. Ballús O., Guix M., Baquero G., Bacardit A. Life Cycle Environmental Impacts of a Biobased Acrylic Polymer for Leather Production. *Polymers*. 2023. Vol. 15, Iss. 5. 1318. DOI: https://doi.org/10.3390/polym15051318
53. Song Y., Zeng Yu., Cao M., Shi B. Factors affecting penetration of acrylic resin in crust leather during retanning process. *"Benign by Design" Leather - The Future through Science and Technology:* 35th IULTCS Congress 2019, Dresden, June 25–28, 2019. Dresden, 2019. https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-341894
54. Song Y., Zeng Y., Xiao K., Wu H., Shi B. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather. *Journal of the American Leather*

Chemists Association. 2017. Vol. 112(4). P. 128–134.
55. Wu Ch., Zeng Y., Liao X., Zhang W., Shi B. Effect of Retanning Agents on Dry Heat Resistance of Leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108, No. 08. P. 294–299.
56. Ma J. Z., Liu Q., Wu M., Tian Zh. Preparation and assistant-dyeing of formaldehyde-free amphoteric acrylic retanning agent. *Journal of leather science and engineering.* 2021. Vol. 3. Art. 26. DOI: https://doi.org/10.1186/s42825-021-00066-z
57. Li Q, Yi Y., Wang Ya., Li J., Shi B. Effect of cationic monomer structure on the aggregation behavior of amphoteric acrylic polymer around isoelectric point. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2022. No. 4. Art. 4. DOI: https://doi.org/10.1186/s42825-022-00078-3
58. Майстренко Л. А., Андреєва О. А., Мережко Н. В. Удосконалення рідинних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування сучасних полімерних сполук. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2011. № 4(60). С. 67–72.
59. Maistrenko L., Andreyeva O. The influence of liquor finishing by using polymers on the quality of dyeing and the most important properties of leathers. *Engineering and methodology of modern technology:* monograph / ed.: G. Paraska, J. Kowal. Khmelnitskiy, 2012. P. 24–33.
60. Майстренко Л. А., Андреєва О. А., Долгіх В. О. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки - похідної малеїнової кислоти. Повідомлення 2. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну.* 2013. № 2(70). С. 57–62.
61. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. *ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems:* 6th International Conference, Bucharest, 20–22 October 2016. Bucharest, 2016. P. 369–374.
62. Pervaia N., Andreyeva O., Maistrenko L., Nikonova A., Mokrousova O., Harkavenko S. A unified technology of crust leather production using polymeric compounds development. *Leather and Footwear Journal*. 2019. Vol. 19 (3). P. 193–202.
63. Kubelka Vaclav. Tuky, oleje a emulse v koželužství (veľký formát). Bratislava: SAV, 1954, 254 s.
64. Zhang Y., Liu C., Ma J., Zhang W., Fan Q., Ma Z. Relationship between the Structure of Modified Ricinoleic Acids via the Thiol–Ene Click Reaction and the Fogging Value of Fatliquored Leather. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022.Vol. 10, Iss. 40. P.13288–13300. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02364
65. Hao D., Wang X., Liu X., Zhu X., Sun S., Li J., Yue O. A novel eco-friendly imidazole ionic liquid based amphoteric polymers for high-performance fatliquoring in chromium-free tanned leather production. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 399. P. 123048.
66. Liu X., Wang W., Wang X., Sun S., Wei C. A "Taiji-Bagua" inspired multi-

functional amphoteric polymer for ecological chromium-free organic tanned leather production: Integration of retanning and fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 319. P. 128658. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128658

67. Wei C., Wang X., Wang W., Sun S., Liu X. Bifunctional amphoteric polymer-based ecological integrated retanning/fatliquoring agents for leather manufacturing: Simplifying processes and reducing pollution. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 369. Art. 133229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133229
68. Erciyes A. Eco-friendly nano silica-filled lubricant for fatliquoring leather. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 295. P. 127194. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127194
69. Canudas M., Menna N., Torrelles A., de Pablo J., Morera J. M. Modified polyacrylates as a new leather retanning agents. *"Benign by Design" Leather - The Future through Science and Technolog*y: 35th IULTCS Congress 2019, Dresden, June 25–28, 2019. Dresden, 2019. https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-340885 (date of access: 20.02.2024).
70. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. Vol. 103(11). P. 363–369.
71. Yi Y., Sun Q., Li Q., Shi B., Wang Ya. Cationic amphiphilic acrylic copolymer retanning agent for metal-free eco-leather production. *Progress in Organic Coating*. 2024. Vol. 187. P. 108109. DOI: https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108109
72. Jankauskaitė V., Jiyembetova I., Gulbinienė A., Širvaitytė J., Beleška K., Urbelis V. Comparable Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. I. Influence of Retanning and Fatliquoring Agents on Leather Structure and Properties. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2012. Vol. 18, No. 2. P. 150–157.
73. Xiao Y., Wang Y., Ren K., Wang Ch., Sang J., Ma M., Ma L., Lin W. Engineering Design of Amphoteric Acrylic Polymer for Rapid and Reduced Wet-Finishing Process of Eco-Leather Production Towards Energy Saving and Carbon Reduction. DOI: http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5101544
74. Ballús O., Guix M., Baquero G., Bacardit A. Life Cycle Environmental Impacts of a Biobased Acrylic Polymer for Leather Production. *Polymers.* 2023. Vol. 15*,* Iss. 5. 1318. DOI: https://doi.org/10.3390/polym15051318
75. Song Y., Zeng Yu., Cao M., Shi B. Factors affecting penetration of acrylic resin in crust leather during retanning process. *"Benign by Design" Leather - The Future through Science and Technology:* 35th IULTCS Congress 2019, Dresden, June 25–28, 2019. Dresden, 2019. https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-341894
76. Song Y., Zeng Y., Xiao K., Wu H., Shi B. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2017. Vol. 112(4). P. 128–134.
77. Wu Ch., Zeng Y., Liao X., Zhang W., Shi B. Effect of Retanning Agents on

Dry Heat Resistance of Leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108, No. 08. P. 294–299.

78. Ma J. Z., Liu Q., Wu M., Tian Zh. Preparation and assistant-dyeing of formaldehyde-free amphoteric acrylic retanning agent. *Journal of leather science and engineering.* 2021. Vol. 3. Art. 26. DOI: https://doi.org/10.1186/s42825-021-00066-z
79. Li Q, Yi Y., Wang Ya., Li J., Shi B. Effect of cationic monomer structure on the aggregation behavior of amphoteric acrylic polymer around isoelectric point. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2022. No. 4. Art. 4. DOI: https://doi.org/10.1186/s42825-022-00078-3
80. Майстренко Л. А., Андреєва О. А., Мережко Н. В. Удосконалення рідинних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування сучасних полімерних сполук. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2011. № 4(60). С. 67–72.
81. Maistrenko L., Andreyeva O. The influence of liquor finishing by using polymers on the quality of dyeing and the most important properties of leathers. *Engineering and methodology of modern technology:* monograph / ed.: G. Paraska, J. Kowal. Khmelnitskiy, 2012. P. 24–33.
82. Майстренко Л. А., Андреєва О. А., Долгіх В. О. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки - похідної малеїнової кислоти. Повідомлення 2. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну.* 2013. № 2(70). С. 57–62.
83. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. *ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems:* 6th International Conference, Bucharest, 20–22 October 2016. Bucharest, 2016. P. 369–374.
84. Pervaia N., Andreyeva O., Maistrenko L., Nikonova A., Mokrousova O., Harkavenko S. A unified technology of crust leather production using polymeric compounds development. *Leather and Footwear Journal*. 2019. Vol. 19 (3). P. 193–202.

Розділ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

У розділі наведено загальну методологію дослідження, характеристику обраних методів та застосованих у роботі матеріалів. Для оброблення одержаних результатів і визначення раціональних параметрів технологічних процесів використано методи математичної статистики із застосуванням прикладних розрахункових програм.

2.1 Загальна методологія дослідження

Наукове дослідження являє собою цілеспрямоване пізнання, результати якого виступають у вигляді і системи понять, законів і теорій.
Під *методологією наукового дослідження* розуміють сукупність принципів, засобів і методів вирішення конкретного завдання або поставленої проблеми [2]. З урахуванням відомих розробок та рекомендацій в області методології наукового дослідження [3-5] визначено основні етапи та окремі методологічні підходи до проведення даного дослідження, які відбивають послідовність процесу роботи над дисертацією (*рис. 2.1*).

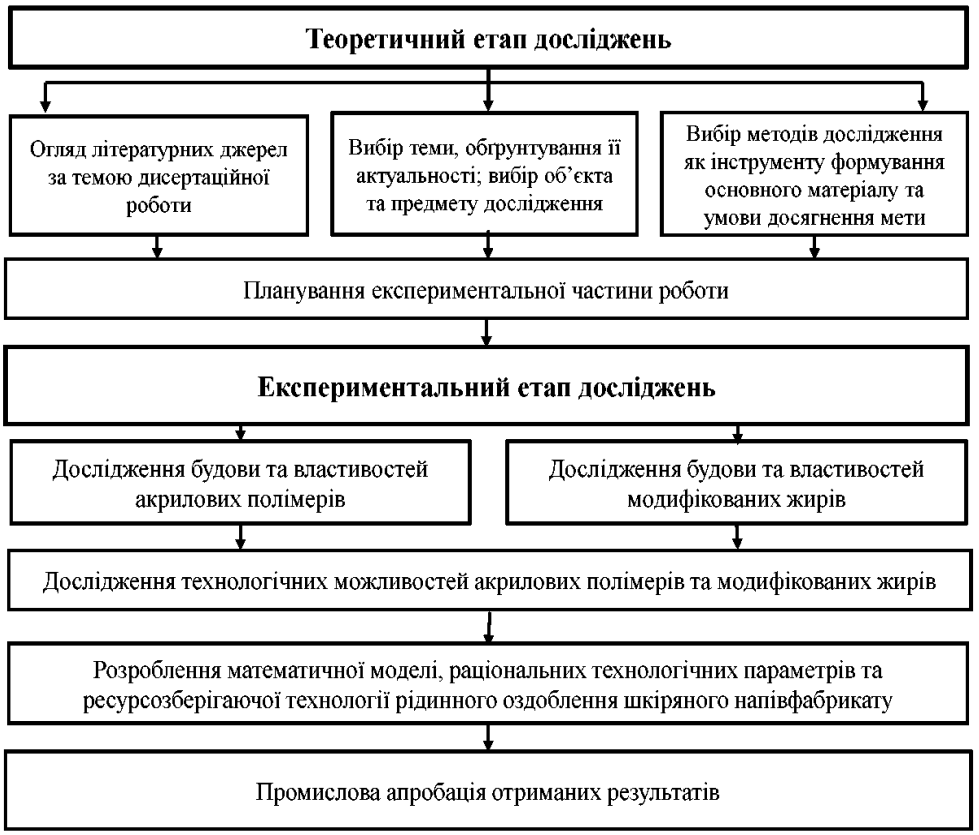


Рис. 2.1. **Основні етапи та окремі методологічні підходи до проведення дослідження**

У якості об’єкта наукового дослідження розглядається не окреме явище або конкретна ситуація, а цілий клас подібних явищ і ситуацій, їх сукупність. Мета й безпосередні завдання наукового дослідження полягають у знаходженні загального серед низки одиничних явищ, розкритті закономірностей, за якими виникають, функціонують та розвиваються такого роду явища, тобто у проникненні в їхню глибинну сутність [1].

І хоча будь-яке наукове дослідження, від творчого задуму до висновків та оформленням, має свій індивідуальний характер, можна виокремити деякі загальні підходи до його проведення, які зазвичай називають методологією.

2.2 Методи дослідження будови та властивостей матеріалів

Метою даної роботи є розроблення ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, призначеного для виробництва конкурентоспроможних шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (ВРХ), шляхом застосування сучасних засобів у вигляді полімерної сполуки на основі акрилової кислоти для додублювання-наповнювання та модифікованих жирів для жирування, уникаючи проблем традиційних акрилових смол із фарбуванням, жируванням та властивостями шкіри.

Для реалізації сформульованої мети у роботі використали традиційні для шкіряного виробництва хімічні, фізико-хімічні, фізико-механічні (*табл. 2.1-2.2*) [6-20], а також більш точні сучасні інструментальні методи аналізу (інфрачервоної та лазерно-кореляційної спектроскопії, хроматографії, оптичної та електронної мікроскопії), математичну статистику і та ін. (*табл. 2.3*). Це дало змогу отримати достовірні експериментальні дані та закономірності.

Під час роботи використали показники, що найбільшою мірою характеризують об’єкт та предмет дослідження. Наприклад, для опису хімічного складу шкіряного напівфабрикату та шкіри застосували поширені у практиці шкіряного виробництва показники масової частки вологи, оксиду хрому, речовин, що екстрагуються органічними розчинниками тощо.

Профарбування шкіри визначали за допомогою оптичного мікроскопу шляхом віднесення товщини зафарбованої частини перерізу зразка шкіри до всієї його товщини. Коефіцієнт рівномірності розподілу жиру визначали за результатами стратиграфічного аналізу, оцінюючи вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, в окремих шарах дерми. Для характеристики формування структури дерми скористались такими показниками як вихід шкір по площі і товщині [6, 21].

Переваги *фотоколориметричного методу* полягають в об'єктивності аналізу, підвищеній точності та незначній трудомісткості [22, 23]. В основу методу покладено властивість забарвлених розчинів поглинати світло, що проходить скрізь них, з певною довжиною хвилі. Зниження інтенсивності світла при проходженні через розчин тим більше, чим інтенсивніше забарвлений розчин і чим більший шар рідини, через який він проходить.

Таблиця 2.1

Основні методи дослідження хімічних матеріалів (реагентів)

Метод	Першоджерело
Визначення вмісту вологи	[6]
Визначення вмісту сухого залишку	[6]
Визначення активності	[6]
Визначення pH	[6]
Визначення в’язкості	[6]
Визначення густини	[6]
Визначення вмісту жиру	[6]
Визначення кислотного числа	[6]
Визначення йодного числа	[6]
Визначення ефірного числа	[6]
Визначення числа омилення	[6]
Визначення стійкості емульсії жиру у часі	[6]

Вимірювання проводять за допомогою спеціальних оптичних приладів – фотоколориметрів чи спектрофотометрів.

При вимірах обчислюють середнє значення оптичної щільності. Знаючи оптичну щільність, за градуювальною кривою (побудованою по серії стандартних розчинів) визначають концентрацію аналізованої речовини. Оптичну щільність D знаходять за законом Бугера-Ламберта-Бера – експоненційного зменшення інтенсивності світла в середовищі в залежності від його товщини:

$$D = \lg \qquad (2.1)$$

де $\boldsymbol{D}$ - оптична щільність розчину (абсорбція); $\boldsymbol{\varepsilon}$ - молярний коефіцієнт поглинання (екстинція), що залежить від природи речовини та довжини хвилі світла; $\boldsymbol{C}$ - концентрація поглинаючої речовини в розчині; $\boldsymbol{l}$ - товщина шару розчину (довжина оптичного шляху), крізь який проходить світло.

У роботі за фотоколориметричним методом визначали концентрацію досліджуваних хімічних речовин у розчинах.

Таблиця 2.2

Методи дослідження шкіряного напівфабрикату та шкіри

Метод	Першоджерело
Відбирання проб	ISO 2588:2022 [7]
Готування зразків до хімічного аналізу	ISO 4044:2022 [8]
Готування та кондиціювання зразків перед фізико-механічними випробуваннями	ISO 2419:2020 [9]
Визначення товщини	ISO 2589:2019 [10]
Визначення розмірів	[6]
Визначення міцності на розрив та подовження у відсотках	ISO 3376:2022 [11]
Визначення температури зварювання (зсідання)	ISO 3380:2008 [12]
Визначення вмісту (масової частки) мінеральних речовин (золи)	ISO 4047:2006 [18]
Визначення вмісту (масової частки) оксиду хрому	ISO 5398-1:2018 [19]
Визначення вмісту (масової частки) речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	ISO 4048:2006 [20]
Визначення pH хлоркалієвої витяжки	ISO 4045-2001 [13]
Визначення паропроникності	ISO 14268:2022 [14]
Визначення стійкості покриття до згинання	ISO 5402-2:2022 [15]
Визначення стійкості покриття до тертя	ISO 5402:2007 [16]
Визначення часу всмоктування краплі води	[21]
Визначення вмісту (масової частки) вологи	ISO 4684:2005 [17]

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) вважається одним із поширених аналітичних методів завдяки простоті виконання та можливості автоматизації. Найчастіше її використовують в органічній хімії та хімії високомолекулярних сполук для встановлення структури молекул чи наявності функціональних груп, ідентифікації речовин, а також для контролю виробництва.

Метод інфрачервоної спектроскопії оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в інфрачервоному діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 $см^{-1}$) та початком короткохвильового радіодіапазону (20 $см^{-1}$) [23, 24].

Таблиця 2.3

Характеристика сучасних інструментальних методів дослідження

Метод	Прилад	Показник	Відносна похибка, %
Фотоколори-метричний	Спектрофотометр ULAB 102UV (Китай)	Концентрація речовини у розчині	±2
ІЧ-спектро-скопічний	Spectrum BX Perkin Elmer (Perkin Elmer, США)	Оптична Густина	±2
Хромато-графічний	CHN-аналізатор Vario MICRO cube (Elementar GmbH, Німеччина)	Вміст елементів (карбон, сірка, гідроген)	±1
Мікроскопічний	Комплекс цифрової мікроскопії: Zeiss Axio Scope A1 (Carl Zeiss, Німеччина) + камера Axiocam ICc5 (Carl Zeiss, Німеччина)	Профарбування шкіри, розподіл жиру у шкірі	±1
	Скануючий електронний мікроскоп SEM JSM-6490-LV(JEOL Ltd, Японія)	Мікроструктура дерми	±1
Лазерно-кореляційний спектроскопічний аналіз	Аналізатор Zeta sizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Велика Британія)	Розмір частинок, дзета-потенціал, pH	±1

Для формування уявлення про хімічну природу модифікованих жирів і поліакрилатів, а також особливостей їх взаємодії з колагеном виконали ІЧ-спектроскопічні дослідження як самих матеріалів, так і плівок хромованого желатину після оброблення цими матеріалами [25, 26]. Експеримент проводили на приладі Spectrum BX Perkin Elmer (США), призначеному для отримання інфрачервоних спектрів пропускання або відбиття досліджуваних об’єктів, в діапазоні частот 400-4000 $см^{-1}$.

Для реєстрації ІЧ-спектрів жирувальних матеріалів одну краплю досліджуваного жиру розміщали між двома таблетками броміду калію. Для визначення особливостей взаємодії жирів з колагеном у якості моделі

останнього застосували желатин у вигляді 5 %-го розчину, який спочатку обробляли хромовим дубителем при витраті 2,0 % від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі 20 °С протягом 1,0 год, а потім протягом ще 1,0 год жирували при температурі 50 °С і витраті жиру 10,0 % від маси зразків (у перерахунку на активну речовину). Після сушіння та ретельного подрібнення желатинові плівки пресували з бромідом калію у таблетки товщиною, достатньою для того, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання [25].

Аналіз результатів експерименту виконували інтерпретацією спектральних кривих на підставі відкритої інформації в галузі інфрачервоної спектроскопії [27-32] та визначення показника відносної оптичної щільності *Di/ Do*. При обробленні ІЧ-спектрів застосували два методи [21, 27]: *а) метод базової лінії*, що заснований на знятті спектра поглинання досліджуваної речовини та проведенні дотичної лінії до мінімумів оптичної щільності або максимумів пропускання і служить для визначення оптичної щільності *Di* при певній частоті;

б) метод внутрішнього стандарту, який дає змогу визначити відносну оптичну щільність Di/D_o внаслідок віднесення оптичної щільності *Di* при певній частоті до оптичної щільності D_o при тій частоті, за якої вона залишається незмінною (наприклад, Di/D_{2854} при віднесенні *Di* до D_{2854} при частоті 2854 $см^{-1}$, а також Di/D_{1378} при віднесенні *Di* до D_{1378} при частоті 1378 $см^{-1}$. Ці частоти відповідають валентним і деформаційним коливанням груп СН, CH_2, CH_3, для яких показник D_o суттєво не змінюється). При цьому спочатку встановлювали наявність функціональних груп та зв'язків у структурі хромованого желатину до та після оброблення жиром, а потім визначали зміну відносної оптичної щільності хромованого желатину за показником *Z,* який розраховували діленням показника відносної оптичної щільності вихідного хромованого желатину $Di/Do_{(ХЖ)}$ на показник його відносної оптичної щільності після оброблення жирувальним матеріалом $Di/Do_{(ХЖ+МЖМ)}$.

Підвищення показника *Z* (понад 1) у разі зменшення інтенсивності після оброблення хромованого желатину жиром можна пояснити взаємодією білка з модифікованими жирувальними матеріалами з утворенням різних певних зв'язків. Зниження показника *Z* (менше 1) у разі зростання інтенсивності після оброблення желатину жиром, скоріш за все, обумовлено проявом функціональних груп або зв'язків у структурі модифікованого жиру.

Аналогічно проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження акрилових полімерів [26]. Різниця полягала в умовах оброблення желатину жиром та поліакрилатом. Інтерпретацію результатів дослідження, як і у разі модифікованих жирів, виконували на підставі відкритої інформації в галузі інфрачервоної спектроскопії [21, 24, 27].

Суть *хроматографічного методу* можна сформулювати так: це метод розділення та аналізу рідких або газуватих сумішей речовин, який ґрунтується на відмінності розподілу компонентів між двома фазами, що не змішуються і рухаються одна відносно одної [33]. У роботі хроматографічний аналіз застосували для вивчення елементного складу жирів, використовуючи

елементний аналізатор vario MICRO cube. Прилад призначений для одночасного визначення елементів C, H, N, S в однорідних зразках за інноваційним методом, згідно з яким поділ газів – продуктів згоряння відбувається на одній адсорбційній колонці за методом температурно-програмованої десорбції (Temperature Programmed Desorption - TPD). Гази послідовно десорбуються при ступінчастому нагріванні. Кожен крок підвищення температури відбувається лише після завершення детектування попереднього піку. Такий метод забезпечує повний поділ піків навіть при великій різниці концентрацій елементів (наприклад, поділ CO_2 та N_2 можливий навіть при співвідношенні концентрацій 5000:1) [34].

У загальноприйнятому розумінні *мікроскопічний аналіз* – це сукупність методів застосування мікроскопів різної конструкції та різноманітних принципів роботи і способів виготовлення мікроскопічних препаратів. Мікроскопи являють собою оптичні прилади, призначені для отримання сильно збільшених

зображень об’єктів або деталей їхньої структури, розміри яких лежать за межами роздільної здатності ока людини. Основу мікроскопічних методів дослідження становить світлова та електронна мікроскопія. У якості джерела світла світлові (оптичні) мікроскопи використовують видиме світло, електронні мікроскопи – електронний промінь. Світлові мікроскопи збільшують об'єкт більш, ніж у 1500 раза, а електронні – більш, ніж у 20 000 раза [35].

У дисертаційній роботі мікроскопічний аналіз застосували для оцінювання впливу рідинного оздоблення на структуру дерми. Так, за допомогою комплексу цифрової мікроскопії – Axio Scope A1 зі збільшенням від 12,5 х до 1000х (Carl Zeiss, Німеччина) з камерою Axiocam ICc5 (Carl Zeiss, Німеччина) оцінювали профарбування шкіри та розподіл жиру у структурі дерми у разі заміни танідів квебрахо на акриловий полімер та використання модифікованих жирів замість відомого жирувального засобу Provol BA. Зрізи зразків шкіри товщиною 7 мкм отримували за допомогою кріотому. Для виявлення жирових включень та ядер одержані зрізи зафарбовували барвниками Судан III та гематоксилін з подальшим фіксуванням та просвічуванням. В результаті таких маніпуляцій жирові клітини зафарбовуються в оранжевий колір, ядра − в синій, волокна – у слабко-синій [6]. Крім світлової мікроскопії, для порівнювання мікроструктури колагену Красту, одержаного за новою та відомою технологіями рідинного оздоблення, застосували електронну мікроскопію із залученням цифрового скануючого електронного мікроскопа SEM JSM-6490-LV (JEOL Ltd, Японія). Це сучасний прилад, з високою роздільною здатністю, з нещодавно розробленою та інтуїтивно зрозумілою електронною оптикою; графічний інтерфейс (GUI) під Microsoft Windows XP Professional; діапазон збільшення від 5х до 300 000х.

Розвиток сучасних напрямів нанотехнологій зумовив потребу у вимірюванні фізичних, оптичних та електричних параметрів наночастинок. Одним із методів їх аналізу є лазерна кореляційна спектроскопія (ЛКС), яка досить широко використовується для характеристики суспензій з розмірами частинок від 0,5 до 1000 нм при виробництві наночастинок, в медицині та

фармацевтиці.Метод заснований на аналізі спектру квазіпружного розсіювання світла при когерентному монохроматичному лазерному опроміненні мікрочастинок у рідинах (наприклад, сироватці крові, сечі, тощо). До переваг методу ЛКС можна віднести неруйнівний характер досліджень, що дає змогу визначати розміри частинок у рідинах без додаткового оброблення [36].

Враховуючу складну морфологічну структуру та поліфункціональну природу колагену дерми, цікаво було отримати інформацію про дисперсність та заряд частинок задіяних у роботі полімерних сполук та жирувальних матеріалів, як один із аргументів їх придатності до рідинного оздоблення шкіряного напіфабрикату. З цією метою застосували систему фотонної кореляційної спектроскопії серії Malvern Zetasizer Nano, яка дозволяє вимірювати гідродинамічний розмір частинок і макромолекул за методом динамічного світлорозсіювання (DLS) в діапазоні від 0,3 нанометра до декількох мікрометрів, а також визначати дзета-потенціал шляхом електрофоретичного розсіювання світла.

2.3 Методи планування експерименту та статистичного оброблення експериментальних даних

З метою забезпечення достовірних, відтворюваних результатів під час розв’язання поставлених завдань виконали статистичне оброблення одержаних експериментальних даних з використанням сучасних комп’ютерної техніки і програм (Microsoft Office Excel 2010, PTC Mathcad 15.0 prime) [37]. Оскільки у технології поширена не функціональна, а кореляційна залежність (кожному значенню x відповідає певне середнє значення y) для оцінювання ступеня залежності одного показника від іншого використали коефіцієнт кореляції [38]. Під час аналізу графічних залежностей враховували лише ті залежності, коефіцієнт апроксимації яких не менше 0,7500.

Побудова математичної моделі технологічного процесу в залежності від поставленої задачі виконується для мінімізації витрати матеріалів на одиницю готової продукції при збереженні якості; заміни витратних матеріалів на більш дешеві або дефіцитних матеріалів – на поширені; покращення окремих показників готової продукції (однорідності, надійності) і т.і. [39-42].

Для визначення раціональних параметрів процесів рідинного оздоблення з усіх існуючих методів планування експерименту обрали поширений на практиці метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^3, який дозволяє реалізувати усі можливі повторювані комбінації рівнів незалежних змінних, кожну з яких примусово варіюють на двох рівнях.

Матриця планування, умови та результати оброблення експериментальних даних наведені у розділі 5. Проміжні розрахунки наведені у *Додатку Б.*

Під час проведення фізико-хімічних процесів у виробничих умовах за відомими технологічними схемами не завжди уможливлюється виявити оптимальне поєднання технологічних факторів, за якими у кожному конкретному випадку можна максимально наблизитись до бажаних

властивостей готової шкіри при мінімальній витраті хімічних матеріалів.

Розв'язання задач оптимізації та математичного моделювання складних технологічних систем має певну специфіку, обумовлену вузькою прикладною спрямованістю одержаних рішень або відсутністю достатньої інформації про механізм, який відбувається в системі. Це призводить до випадкового характеру зміни критеріїв під час оптимізації та деяких факторів, значної кількості показників якості, а також задіяних при оптимізації та моделювання факторів. Для пошуку найбільш раціонального режиму проведення технологічного процесу у науково-дослідних роботах застосовуються різні статистичні методи оброблення одержаних експериментальних даних [39-42]. У даній роботі пошук найбільш раціонального технологічного режиму процесів рідинного оздоблення здійснювали за допомогою методу багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції $Y_{заг,r}$ [21, 39] – формула (2.2):

$$Y_{заг,r} = \sqrt{\sum_{j=1}^{m} (1-D_{jr})^2 \cdot W_j^{\,2}} \qquad (2.2)$$

де $Y_{заг,r}$ – значення узагальненої цільової функції r-го досліду експерименту, яка під час пошуку оптимуму прагне до ($Y_{заг,r} \rightarrow 0$) і дозволяє оцінити близькість цієї точки до гіпотетичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1; D_{jr} - зведене до інтервалу 0-1 значення j-го відгуку (критерію якості) у r-му досліді експерименту, залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами; W_j – значимість j-го критерію якості (відгуку) практично дорівнює 1/ $\sum_j$; m – кількість критеріїв якості відгуків. За допомогою цього методу знайдено один з можливих раціональних варіантів технології рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби.

2.4 Характеристика застосованих матеріалів

Для реалізації поставленої мети у роботі застосовано різні матеріали (модельний препарат колагену, шкіряний напівфабрикат та шкіра, нові та поширені у шкіряно-хутровому виробництві хімічні матеріали), більш детальна характеристика яких наведена нижче.

2.4.1 Желатин як похідна та модель колагену

Через складну ієрархічну будову волокнистого колагену основної складової дерми пошукові дослідження проводять, як правило, на його моделях у вигляді желатину або препаратів, що містять колаген у більш-менш чистому вигляді [43-44].

Желатин є продуктом руйнування колагену типу I, який одержують під час перероблення сполучної тканини, кісток, шкур великої рогатої худоби, свиней тощо. Він являє собою набір модифікованих поліпептидних α-, β-, γ-

ланцюгів колагену та їх фрагментів.

Перетворення колагену на желатин є складним, багатоступінчастим процесом, який проводять, головним чином, шляхом ферментної денатурації або виплавляння водою з колагенвмісних матеріалів при температурі 60 °С після попередньої модифікації лугами (лужний желатин) або кислотами (кислотний желатин). Під час одержання желатину руйнуються тілопептиди колагену, але зберігається його первинна структура, головним чином, у вигляді поліпептидних α-ланцюгів. Готовий желатин зберігає схильність до денатурації колагеноподібних спіралей за певних умов, що обумовлює його драглеутворюючу здатність [44].

У роботі використали желатин харчовий (ДСТУ 3938:99) у вигляді розчинів концентрацією 5,0 та 10,0 %, які готували розчиненням у воді після попереднього набухання при температурі 40-45 °С. Основні показники желатину: вміст вологи – 12,0 %; вміст мінеральних речовин – 1,6 %; pH 1 %-вого розчину – 5,5; температура плавлення 10 %-вих студнів – 31,5 ºС; сторонні домішки ≤ 0,1 %.

2.4.2 Шкіряний напівфабрикат та готова шкіра

У якості вихідного шкіряного матеріалу використали напівфабрикат Вет блу, одержаний з сировини великої рогатої худоби (ВРХ, півшкурок, ялівка) за існуючою методикою виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття. Показники Вет блу цілком відповідали вимогам нормативної документації ТУ У 00302391-03-98 (*табл. 2.4*).

Таблиця 2.4

Основні показники шкіряного напівфабрикату Вет блу

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

* у перерахунку на абс. суху речовину

Напівфабрикат відрізнявся чистою, гладкою лицьовою поверхнею без плям. Профарбування напівфабрикату сполуками хрому було наскрізним, зріз у найтовстішій ділянці мав характерне голубувато-зелене забарвлення.

Для виключення впливу топографічних ділянок та отримання порівнюваних результатів використали методи асиметричної бахроми та

половинок, що чередуються [6]. Для проведення досліджень групи (партії) комплектували за вищевказаними методами таким чином, щоб у кожній групі (партії) було не менше трьох зразків. Обробляли напівфабрикат у скляних ємностях об'ємом 1 та 10 л на лабораторній установці, де забезпечувалися необхідний температурний режим і частота обертання (8-10 $хв^{-1}$).

Таблиця 2.5

Показники шкір хромового методу дублення для верху взуття [**45**]

Показник	Значення
Межа міцності при розтягу, 10 МПа: - для яловиці, бичини, свинячих шкір - для шеврету	 ≥1,5 ≥1,3
Напруження при появі тріщин лицьового шару,10 МПа: - для яловиці, бичини - для шеврету	 1,3 1,0
Подовження при напруженні 10 МПа, %: - для яловиці, бичини, свинячих шкір - для шеврету	 20-40 15-35
Масова частка, % - волога	 10-16
- оксид хрому*	≥3,5
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками (без полімерних сполук)*	3,7-10
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	≥100
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	≥3
Стійкість забарвлення, бали: - до сухого тертя	 ≥4
- до мокрого тертя	≥3

* у перерахунку на абс. суху речовину

У виробничих умовах оброблення шкіряних матеріалів проводили у рухомій апаратурі, призначеній для проведення фарбувально-жирувальних процесів, а також на іншому обладнанні для виконання фізико-хімічних процесів та механічних операцій.

Для проведення хімічного аналізу та фізико-механічних випробовувань проби зразків хімічних матеріалів, шкіряного напівфабрикату або шкір відбирали згідно з усталеними вимогами [6-**7**].

Показники зразків шкір хромового методу дублення як у дослідних групах, так і у контрольних, відповідали нормативним вимогам ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови (*табл. 2.5*) [45].

2.4.3 Хімічні матеріали

Під час проведення процесів рідинного оздоблення використали як відомі, поширені у шкіряному виробництві, хімічні матеріали, так і нові засоби, дослідження яких проведено у даній роботі.

Для емульсійного жирування у створюваній ресурсозберігаючій технології рідинного оздоблення передбачили використання нової серії модифікованих жирувальних матеріалів виробництва фірми Smit & Zoon (Нідерланди):

– *Sulphirol EG 60* – одержаний на основі сульфітованих натуральних та синтетичних масел;

– *Synthol LC* – одержаний на основі натуральних та синтетичних масел, сульфованих тригліцеридів, лецитинвмісної суміші;

– *Sulphirol C* – одержаний з окиснених сульфітованих масел на основі жиру морських риб.

Для процесу додублювання-наповнювання передбачили застосування нової серії полімерних сполук на базі акрилової кислоти у вигляді наступних водорозчинних засобів:

– *Syntan RS 540* (фірма-виробник Smit & Zoon, Нідерланди);

– *Bioplen TM* (фірма-виробник Biokimica, Італія).

Також у роботі задіяли низку інших хімічних реагентів:

– сульфат амонію $(NH_4)_2SO_4$ (ДСТУ ISO 3332:2008);

– гідроксид амонію NH_4OH (ДСТУ ISO 7108:2005), вміст аміаку 25,0 %;

– карбонат натрію Na_2CO_3 (ТУ 38401-67-108-92);

– оцтова кислота CH_3COOH (ДСТУ ISO 753-2:2003), вміст основної речовини 95,0 %;

– сірчана кислота H_2SO_4 (ДСТУ 2184:2018), вміст основної речовини 96,0 %;

– хлорид натрію NaCl (ДСТУ ISO 2479-2001);

– савенол NWP (ТУ 19401552-005-01) – неіоногенна безбарвна гідратована ПАР желеподібної консистенції, що містить, %: нейлон АФ9-10 (похідна ізооктілфенолу) – 50, поліетиленгліколь – 5,0, воду – 45,0; pH 1 %-вого водного розчину – 7,0-10,0;

– дубитель хромовий сухий (ТУ 2214-001-239325568-2004) – порошок (гранули) зеленого кольору, що містить основний сульфат хрому $Cr(SO_4)\cdot n(OH)_{6-2n}$; основність 36-42 %, вміст оксиду хрому (III) 25,0 %;

– таніди квебрахо – рослинний дубильний екстракт у вигляді червонувато-коричневого гігроскопічного водорозчинного порошку; отримують екстрагуванням водою з кори та деревини трьох видів субтропічних американських дерев родини сумахових і кутрових: *Schinopsis balansae*, *Schinopsis quebracho-colorado* і *Aspidosperma quebracho-blanco*; вміст активної речовини 80 %; pH 5 %-го розчину 4,5 (Indunor, Аргентина);

– жирувальний засіб Provol BA суміш фосфоліпідів синтетичних жирів, активність 60 % (фірма-виробник Zschimmer-Schwarz, Німеччина);

– *Sanodal Black* (фірма-виробник Clariant Inc, Швейцарія) – аніонний барвник у вигляді гранул чорного кольору; розчинність (при 20 ºС) – 50 г/л, pH 10 %-вого розчину 4,5±0,1.

Окремі методи дослідження та розрахунки, використані у роботі, більш докладно описані у подальших розділах і *Додатках*.

Висновки до розділу 2

Для реалізації поставленої мети розроблено загальну методологію дослідження і застосовано ряд матеріалів природного та синтетичного походження. Так, наприклад, у якості моделі основної складової дерми – колагену використали його похідну – желатин.

У якості шкіряних матеріалів досліджували: шкіряний напівфабрикат Вет блу, одержаний із сировини великої рогатої худоби (півшкурок, ялівка) за відомою технологією підготовчих та переддубильно-дубильних процесів; Краст – шкіру хромового методу дублення для верху взуття без покриття; шкіру хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби з натуральною лицьовою поверхнею та покриттям.

Під час відпрацювання параметрів рідинного оздоблення та проведення необхідних аналітичних досліджень застосували поширені у шкіряному виробництві хімічні реагенти, а також сучасні засоби у вигляді акрилових полімерів та модифікованих жирів промислового походження.

Для оцінювання особливостей структури та властивостей зазначених матеріалів, встановлення їх впливу на перебіг технологічних процесів, показники якості напівфабрикату та шкіри використали ряд традиційних хімічних, фізико-хімічних, фізико-механічних та сучасних інструментальних методів аналізу, у тому числі спектроскопічний (інфрачервона спектроскопія, лазерно-кореляційна спектроскопія), хроматографічний, мікроскопічний тощо.

З метою одержання достовірних даних та визначення раціональних технологічних параметрів у роботі задіяли методи планування експерименту у вигляді повного факторного експерименту типу 2^3 та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції.

При аналізі графічних залежностей враховували величину достовірності апроксимації, якщо вона була не менше 0,7500.

Список використаних джерел до розділу 2

1. Бірта Г. О., Бургу Ю. Г. Методологія і організація наукових досліджень : навч. посіб. Київ : Центр учб. літ., 2014. 142 с.
2. Самсонов В. В., Сільвестров А. М., Тачиніна О. М. Методологія наукових досліджень та приклади її використання : навч. посіб. Київ : НУХТ, 2022. 385 с.
3. Методологія науково-дослідницької діяльності : навч. посіб. / уклад. Т. А. Роїк. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 56 с.
4. Пілюшенко В. Л., Шкрабак І. В., Славенко Е. І. Наукове дослідження : організація, методологія, інформаційне забезпечення : навч. посіб. Київ : Лібра, 2004. 344 с.
5. Основи методології та організації наукових досліджень : навч. посіб. для студентів, курсантів, аспірантів і ад'юнктів / за ред. А. Є. Конверського. Київ : Центр учб. літ., 2010. 352 с.
6. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
7. International Standard global (IULTCS/IUF 110:2014(E).URL: https:// cdn.standards.iteh.ai/samples/59890/bda306caf4214fa487dc80b4e2e97987/ISO-2588-2014.pdf (date of access: 25.02.2024).
8. ДСТУ ISO 4044:2020 Шкіра. Хімічні випробування. Готування зразків для хімічного аналізу (ISO 4044:2017, IDT) : наказ від 18.03.2020 № 71. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=89679 (дата звернення: 15.02.2024).
9. ДСТУ EN ISO 2419:2020 Шкіра. Фізико-механічні випробування. Підготування та кондиціювання зразків (EN ISO 2419:2012, IDT; ISO 2419:2012, IDT): наказ від 01.07.2020 № 145. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc- page.html?id_doc=90352 (дата звернення: 15.02.2024).
10. ДСТУ ISO 2589:2019 Шкіра. Фізичні та механічні випробування. Визначення товщини (ISO 2589:2016, IDT) : наказ від 11.07.2019 № 201. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=83600 (дата звернення: 05.02.2024).
11. ДСТУ ISO 3376:2022. Шкіра. Фізичні та механічні випробування. Визначення міцності на розрив і подовження у відсотках (ISO 3376:2020, IDT) : наказ від 04.08.2008 № 265. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95289 (дата звернення: 19.02.2024).
12. ДСТУ ISO 3380:2008 Шкіра. Фізичні та механічні випробування. Метод визначення температури зсідання під час нагрівання до 100 ˚С (ISO 3380:2002, IDT) : наказ від 04.08.2008 № 268. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL:
13. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95291

(дата звернення: 19.02.2024).
14. ДСТУ ISO 4045-2001 Шкіра. Визначання pH (ISO 4045:1977, IDT) : наказ від 28.12.2001 № 657. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95297 (дата звернення: 20.02.2024).
15. ДСТУ ISO 14268:2008. Шкіра. Фізичні та механічні випробування. Метод визначення проникності водяної пари (ISO 14268:2002, IDT) : наказ від 04.08.2008 № 268. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=52941 (дата звернення: 17.01.2024).
16. ДСТУ. ISO 5402-2:2022. Визначення стійкості покриття до згинання. Частина Метод зі згинанням союзки (ISO 5402-2:2015, IDT) : Наказ від 11.07.2019 № 201. БУДСТАНДАРТ *Online.* URL: https:// online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=83607 (дата звернення: 07.02.2024).
17. ДСТУ ISO 5402:2007 Шкіра. Фізико-механічні випробування. Визначення стійкості до згинання флексометричним методом (ISO 5402:2002, IDT) : наказ від 10.10.2007 № 253. *БУДСТАНДАРТ Online.* URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95313 (дата звернення: 22.02.2024).
18. ДСТУ ISO 4684:2020 Шкіра. Хімічні випробування. Метод визначення вмісту летких речовин (ISO 4684:2005, IDT) : наказ від 18.03.2020 № 71. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=89682 (дата звернення: 11.02.2024).
19. ДСТУ ISO 4047:2006 Шкіра. Метод визначення вмісту сульфатної загальної золи та сульфатної нерозчинної золи (ISO 4047:1977, IDT) : наказ від 07.09.2006 № 272. *БУДСТАНДАРТ Online.* URL: https:// online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95298 (дата звернення: 20.02.2024).
20. International Standard ISO 5398-1:2018. Leather – Chemical determination of chromic oxide content. Part 1: Quantification by titration (ISO 5398-1 IULTCS/IUC 8). URL:
21. https://cdn.standards.iteh.ai/samples/ 73703/3e4a15a64ec244f6897fb76db5ccefba/ISO-5398-1-2018.pdf (date of access: 25.02.2024).
22. ДСТУ ISO 4048:2006 Шкіра. Метод визначення речовин, що розчиняються в дихлорметані (ISO 4048:1977, IDT) : наказ від 07.09.2006 № 272. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/ catalog/doc-page?id_doc=95299 (дата звернення: 20.02.2024).
23. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 189 с.
24. Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук : метод. рек. / уклад. Г. Л. Юсіна. Краматорськ : ДДМА, 2020. 102 с. URL: http://

www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf (дата звернення: 15.02.2024).
25. Інструментальні методи хімічного аналізу. Електрохімічні, спектроскопічні, хроматографічні методи : навч. посіб. / уклад.: Л. М. Спасьонова, В. Ю. Тобілко, І. В. Пилипенко. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 69 с.
26. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th ed. Chichester: Wiley, 2014. 464 p.
27. Заєць А. В., Андреєва О. А. Спектроскопічні дослідження хімічної природи та взаємодії з колагеном модифікованих жирувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 1(18). С. 85–97. DOI: https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.1.9
28. Заєць А. В., Андреєва О. А. Дослідження будови та властивостей акрилових полімерів для рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2024. № 1(88). С. 174–179. DOI: https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.23
29. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія : підручник. Вид. 3-є, стереотип. Львів : Центр Європи, 2006. 864 с.
30. Козуб С. М., Козуб П. А., Рудченко С. О., Левашова О. Л. Створення бібліотеки інфрачервоних спектрів природних жирів. *Актуальні проблеми сучасної хімії* : матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, Миколаїв, 20–22 квіт. 2017 р. Миколаїв, 2017. С. 44–45. URL: https://repo.knmu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/8e315f10-5b70-4ef8-be36-d9755805cee4/content (дата звернення: 15.02.2024).
31. Van Kempen T. A., McComas S. Infrared Spectroscopy as a Tool for Assessing Fat Quality. *Journal of Applied Poultry Research*. 2002. Vol. 11, Iss. 2. P. 191–201. DOI: https://doi.org/10.1093/japr/11.2.191
32. Nkwor A. N., Ukoha P. O. Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. *Heliyon.* 2020. Vol. 6, Iss. 1. e03009. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03009
33. Kamm W., Dionisi F., Hischenhuber C., Engel K. H. Authenticity of fats and oils. *Food Reviews International.* 2001. Vol. 17, Iss. 3. P. 249–290. DOI: https://doi.org/10.1081/FRI-100104702
34. Левчук І. В., Кіщенко В. А., Тимченко В. К., Куниця К. В. Сучасні методи ідентифікації олій та жирів у технохімконтролі жиропереробного виробництва. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія : Нові рішення в сучасних технологіях. 2015. № 14. С. 71−77.
35. Чумак О. П., Березка Т. О., Мольченко С. М. Щодо отримання лецитину з фосфатидів соняшникової олії. *Вісник Національного Технічного Університету* «*ХПІ*». *Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*. 2019. № 15. С. 14−19.
36. Федорченко С. В., Курта С. А. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. 146

с.
37. Аналізатор vario MICRO cube – для одночасного визначення C-, H-, N-, S- (опції: O, Cl). *Хімтест Україна+*. URL: https://himtest- ukraina.com/ua/p 579844974 -analizator-vario-micro.html (дата звернення: 15.02.2024).
38. Методи та засоби мікроскопії : монографія / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко та ін. Київ : НТУУ «КПІ», 2013. 336 с.
39. Fischer K., Schmidt M. Pitfalls and novel applications of particle sizing by dynamic light scattering. *Biomaterials*. 2016. Vol. 98. P. 79–91. DOI: https:// doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.05.003
40. Кодочигов Д. А. Переваги використання Mathcad Prime 4.0 для економіко-математичних досліджень. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. 2017. Ч. ІІІ. С.189.
41. Астахов В. П. Математична статистика для інженерів. Київ: Наукова думка, 2010. 152 с.
42. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем: навч.-метод. посіб. Київ : Політехніка, 2001. 88 с.
43. Аністратенко В. О., Федоров В. Г. Математичне планування експериментів в АПК : навч. посіб. Київ : Вища шк., 1993. 375 с.
44. Артюхова Л. В., Руденко Н. М., Зінченко Т. В. Узагальнені критерії якості в задачах багатокритеріальної оптимізації. *Ukrainian Food Journal*. 2012. № 1. С. 97–100. URL: https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/ 05ba1b68-d768-4fdf-9ccb-c3bb73e83e39/content (дата звернення: 15.12.2024).
45. Пінчук С. І. Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем. Вид. 2-ге, переробл., доповн. Дніпропетровськ : Дніпро-VAL, 2009. 289 с.
46. Андреєва О. А. Фізика та хімія протеїнів : *підручник*. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.
47. Alipal J., Pu'ad N. M., Lee T. C., Nayan N. H., Sahari N. B., Basri H., Idris M. I., Abdullah H. Z. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialization. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 42, Part 1. P. 240–250. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.922
48. ДСТУ 2726-94 Шкіра для верху взуття. Технічні умови (ГОСТ 939-94) : наказ від 29.07.1994 № 194. *БУДСТАНДАРТ Online*. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=94878 (дата звернення: 16.02.2024).

Розділ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКРИЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ

Аналіз чисельних досліджень вітчизняних та іноземних вчених [1-10], а також результати власних досліджень [11-14] вказують на те, що вибір хімічних матеріалів для рідинного оздоблення має закріпити ефект попередніх обробок, з одного боку, забезпечити очікуваний ефект від майбутніх дій, з іншого. Одними з найбільш перспективних матеріалів для додублювання-наповнювання шкір вважаються полімерні сполуки на базі ненасичених карбонових кислот, використання яких сприяє більш раціональному використанню сировинно-матеріальних ресурсів та покращенню складу відпрацьованих робочих розчинів, а, отже, промислових стоків. З метою розширення асортименту готової продукції і хімічних матеріалів для її виготовлення виникає нагальна потреба у пошуку сучасних ефективних засобів, що, у свою чергу, обумовлює необхідність визначення хімічної природи, властивостей і технологічних можливостей хімічних реагентів нового покоління. Виходячи з цього, виконали дослідження будови та властивостей двох сучасних матеріалів для рідинного оздоблення у вигляді акрилових полімерів, призначених для додублювання-наповнювання шкір*:* Syntan RS-540 (Smit & Zoon, Нідерланди) та Bioplen TM (Biokimica, Італія).

3.1 Оцінювання фізико-хімічних властивостей акрилових полімерів

Дисперсність та заряд частинок акрилових полімерів визначали шляхом лазерно-кореляційного спектроскопічного аналізу на приладі ZetaSizer Nano-3, (Malvern Instruments, Велика Британія).

У роботі досліджували10 %-ві розчини цих сполук за таких умов: одноразова кювета для калію;

- температура 25 °С;
- тривалість досліду 60-70 с;
- показник заломлення середовища − 1,342;
- в’язкість середовища − 1,1697 сП;
- діелектрична константа − 78,5;
- показник заломлення матеріалу − 1,590;
- показник поглинання матеріалу − 0,010.

Інші умови досліджуваної системи наведені у *Додатку А.*

Основні показники акрилових полімерів наведені у *табл. 3.1*, з якої

видно, що вони обидва мають аніонну природу і являють собою рідини дещо різної густини, добре розчинні у воді та сумісні з поширеними на практиці хімічними матеріалами, призначеними для оброблення шкіри [15].

Таблиця 3.1

Основні фізико-хімічні властивості акрилових полімерів

Показник (характеристика)	Syntan RS 540	Bioplen TM*
Зовнішній вигляд	прозора безбарвна рідина	рідина бурштинового кольору
Хімічна природа	акриловий полімер	акриловий полімер
Заряд (природа)	аніонний	аніонний
Розчинність у воді	добра	добра
Сухий залишок, %	26,0	22,4
Густина 10 %-вого розчину, г/см^3	1,008	1,013
pH 10 %-вого розчину	5,3 ± 1,0	6,0 ± 1,0
Стійкість до дії: - кислот	+	+
- дубильних сполук хрому	+	+
- рослинних дубителів	+	+
- жирувальних речовин	+	+

* стійкий до значення pH 4,0.

За результатами лазерно-кореляційного спектроскопічного аналізу встановлено полімодальний характер розподілу частинок обох полімерів за розміром, підтверджено аніонну природу Syntan RS 540 (дзета потенціал знаходиться на рівні -6,25±2,45мВ). Виходячи з даних, наведених у *табл. 3.2,* діаметр частинок Syntan RS 540 не перебільшує 10,81 нм, для Bioplen TM цей показник дещо більший (до 11,73 нм). Тобто в обох випадках можна казати про пропорційність розмірів частинок акрилових полімерів розмірам елементів надмолекулярної структури колагену (понад 300 нм) [16-18].

Таблиця 3.2

Визначення ступеня дисперсності акрилових полімерів*

Вид полімеру	Характер розподілу	Кількість фракцій	Діаметр частинок, нм	Відносний об’ємний вміст частинок, %

Syntan RS 540	Полімодальний	2	0,91	95,8
			10,81	4,2
Bioplen TM	Полімодальний	2	1,12	82,0
			11,73	18,0

*аналізували 10 %-ві розчини.

3.2 Спектроскопічні дослідження будови акрилових полімерів

ІЧ-спектроскопічні дослідження будови акрилових полімерів проводили на приладі Spectrum BX Perkin Elmer (США) в діапазоні частот 400–4000 $см^{-1}$. Для реєстрації ІЧ-спектрів одну краплю полімеру розміщали між двома таблетками броміду калію. Інтерпретацію одержаних спектрів виконували на підставі відкритих першоджерел з інфрачервоної спектроскопії [3, 19-23].

На наявність у структурі полімерних сполук певних функціональних угруповань вказує присутність на спектрах піків, яким відповідають (рис. 3.1):

- валентні коливання ОН-груп карбонових кислот (уширена смуга в області частот 3300 $см^{-1}$, вузька смуга в області ~1400 $см^{-1}$);
- валентні коливання групи С=С алкенів (1639 $см^{-1}$);
- валентні коливання групи СО карбонових кислот (~1560 $см^{-1}$);
- валентні коливання групи ОН спиртів (~1450 $см^{-1}$);
- деформаційні коливання групи ОН спиртів (~1400 $см^{-1}$);
- деформаційні коливання групи ОН спиртів (~1350 $см^{-1}$) тощо.

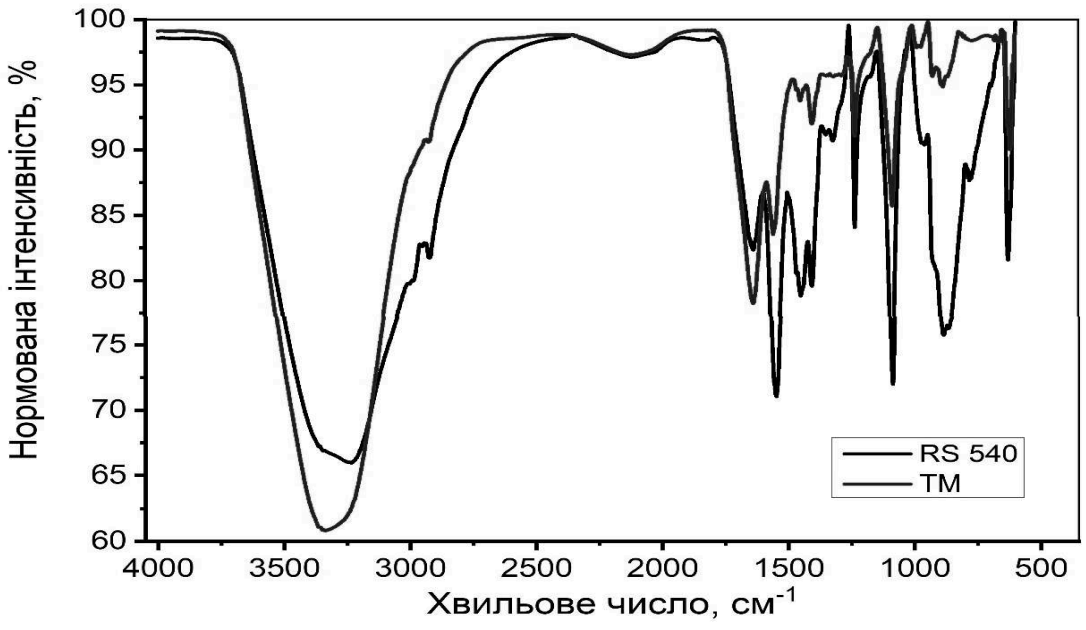


Рис. 3.1. **Вихідні спектри досліджуваних акрилових полімерів**

Одержані результати ІЧ-спектроскопічного дослідження свідчать про поліфункціональну природу використаних у роботі полімерних сполук і дають підставу для припущення взаємодії останніх з колагеном. У подальшому це припущення підтверджено експериментально – шляхом проведення ІЧ-спектроскопічного аналізу особливостей взаємодії у системі «желатин-акриловий полімер» (*підрозділ 3.3*), а також додублювання-наповнювання акриловими полімерами шкіряного напівфабрикату Вет блу, призначеного для виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (*підрозділ 3.4*).

3.3 Спектроскопічні дослідження системи «желатин-акриловий полімер»

З урахуванням напряму дослідження на цьому етапі аналізували особливості структури хромованого желатину, як похідної та моделі колагену, до та після оброблення акриловим полімером.

Результати порівняння спектрів вихідного хромованого желатину та обробленого певним акрилатом, наприклад, Syntan RS 540 (рис. 3.2), а також відносної оптичної щільності характеристичних смуг поглинання (*табл. 3.3*) свідчать про певні перетворення у структурі желатину під впливом полімеру. На останнє вказують зміни характеру кривих, інтенсивності поглинання світла та відносної оптичної щільності для окремих спектральних смуг.

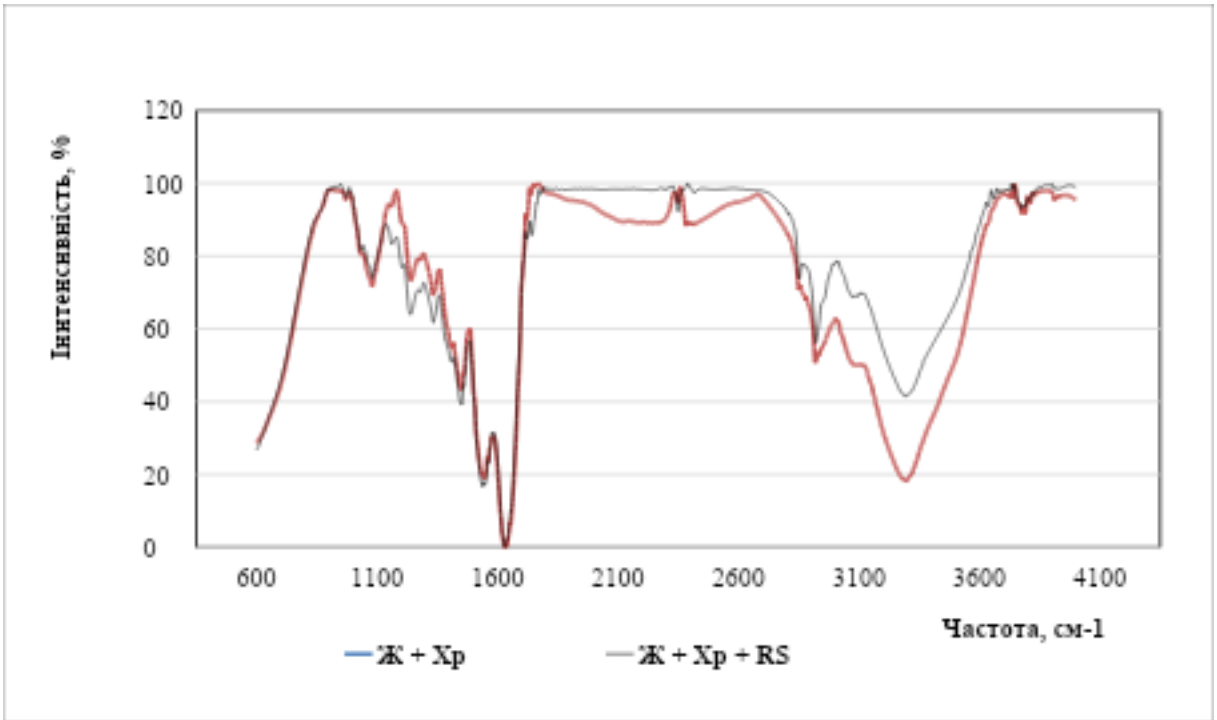


Рис. 3.2. **Вихідні ІЧ-спектри хромованого желатину до (Ж + Хр) та після оброблення Syntan RS 540 (Ж + Хр + RS)**

Підвищення показника *Z* (понад 1) у разі зменшення показника відносної оптичної щільності після оброблення желатину поліакрилатами (*табл. 3.4*) можна пояснити взаємодією білка з цими матеріалами з утворенням різних типів (водневих, електровалентних, ковалентних і т.і.) нових зв'язків.

Таблиця 3.3

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах хромованого желатину до та після оброблення полімерами

Інтерпретація (природа груп та сполук) *	Експериментальні дані (*Di/Do*) /ν **			Зміна відносної оптичної густини *Z* ***	
	Хромований желатин	Хромований желатин + Syntan RS 540	Хромований желатин + Bioplen TM	Хромований желатин + Syntan RS 540	Хромований желатин + Bioplen TM
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
3330-3400 с. Амід А (υ NH); іміни (υ C=N), що перекриваються між- та внутрішньо-молекулярними водневими зв'язками бічних ланцюгів; 3200-3500 с., уш. υ OH спиртів (зв'язан.); 3400-3500 с. υ NH_2 амінів первин.	17,97 / 3300	2,88 / 3297	24,52 / 3296	6,24	0,73
3020-3100 сл. υ CH алкенів	1,39 / 3076	0,33 / 3076	2,31 / 3077	4,21	0,60
2915-2940 с. $υ_{ac}$ CH_2 алканів	3,97 / 2919	0,22 / 2923	4,19 / 2929	18,05	0,95
2854 срд. υ CH алканів	1,00 / 2852	1,00 / 2852	1,00 / 2859	–	–
1650-1850 с. υ C=O карбонільних сполук	37,80 / 1635	0,55 / 1628	28,49 / 1634	68,73	1,33
1554-1850 Амід II (40 % υ CN, 60 % δ NH)	7,15 / 1541	42,28 / 1541	5,60 / 1545	0,17	1,28

1448 Алкани (υ CH_3), спирти (υ CO)	2,49 1448	6,54 1446	1,86 1448	0,38	1,34
1405 спирти, феноли, кислоти (υ CO, δ OH)	0,79 1407	2,29 1409	0,60 1392	0,34	1,32
1334 Алкани, алкени (υ CH_2, CH_3)	1,00 1334	1,00 1334	1,00 1331	–	–
1280 Аміни втор., трет. (υ CN); естери (υ COC)	0,24 1281	0,19 1282	0,99 1282	1,26	0,24
1240 Амід III (10 % υ CO, 30 % υ CN, 30 % δ NH; 10 % υ O= CN); Аміни втор., трет. (υ CN); естери (υ COC); феноли (υ CO)	1,17 1241	1,11 1240	0,23 1236	1,05	5,09

Продовження таблиці 3.3

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
1204 Аміни втор., трет. (υ CN); кеталі, ацеталі; етери та естери діолів (υ CO)	0,32 1208	0,43 1202	1,15 1204	0,74	0,28
1162 Спирти втор., трет. (υ CO)	0,27 1159	0,24 1164	0,39 1162	1,13	0,69
1083 Спирти перв. (υ CO)	1,43 1081	0,98 1083	0,36 1084	1,46	3,97
1033 Спирти перв. (υ CO)	0,47 1032	0,49 1033	1,03 1031	0,96	0,46
971 N- Окиси аліфатичних амінів	0,27 971	0,24 973	0,51 967	1,13	0,53
ЗАГАЛ *Z* :				109,38	15,28

* с. – сильні, уш. – уширені, срд. – середні, сл. − слабкі; ** чисельник – відносна оптична щільність Di/Do, знаменник – хвильове число; *** *Z* – відношення відносної оптичної щільності вихідного хромованого желатина (без оброблення акриловим полімером) до відносної оптичної щільності хромованого желатина після оброблення акриловим полімером.

Наприклад, при введенні в желатин полімерних сполук через часткове руйнування водневих та інших видів зв'язків у його структурі можна передбачити формування нових зв'язків та деяких інших типів асоціацій. На це вказує величина показника *Z* (не менше 1,25) в області частот близько 3300, 3000, 1650, 1540, 1240, 1160, 1083 $см^{-1}$, у яких беруть участь *азотовмісні* (аміно-, іміно-, амідні) *і кисневмісні групи желатину*, з одного боку, та активні *кисневмісні (*карбоксильні, карбонільні та гідроксильні) *групи акрилового полімеру*, з іншого боку. При збільшенні інтенсивності смуг на спектрограмах желатину після оброблення полімерними сполуками зменшення показника *Z* (менше 1) можна трактувати як руйнування існуючих зв'язків без утворення нових та/або проявом коливання певних угруповань цих реагентів. Наприклад, валентними коливаннями груп CO спиртів в області ~ 1033 $см^{-1}$. Таким чином, за результатами спектроскопічних досліджень системи «желатин-акриловий полімер» можна зазначити, що досліджувані полімерні сполуки здатні взаємодіяти з желатином, при цьому з боку останнього найбільшу участь у цій взаємодії беруть азотовмісні, меншою мірою − кисневмісні групи, з боку полімерів задіяні кисневмісні групи. В цілому, за показником *Z* Syntan RS 540 в 7,2 раза активніший від засобу Bioplen TM.

Сумісність акрилових полімерів з колагеном також оцінювали за температурою плавлення желатину, яка характеризує міцність зв'язків між

желатином та застосованим матеріалом (у даному випадку акриловим полімером). Підвищення цього показника на 2 °С у разі використання Syntan RS 540 (рис. 3.3) вказує на дещо більшу взаємодію у системі «желатин-Syntan RS 540», ніж у системі «желатин-Bioplen TM».

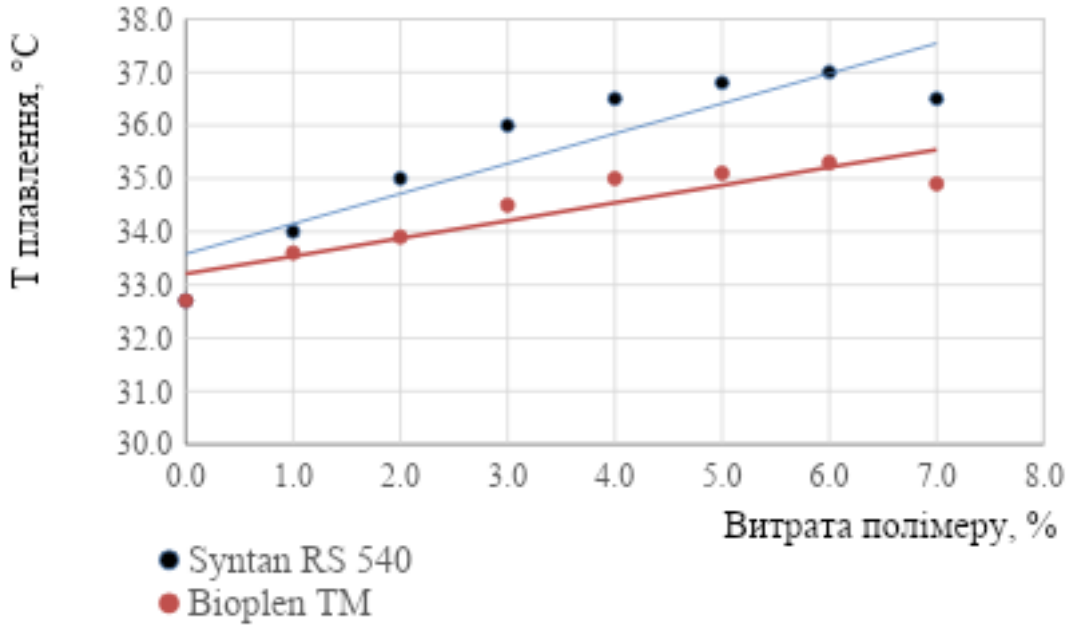


Рис. 3.3. **Вплив акрилових полімерів на температуру плавлення желатину**

3.4 Визначення технологічних можливостей акрилових полімерів

Для з'ясування технологічних можливостей досліджуваних полімерних сполук провели оброблення напівфабрикату Вет блу за відомою схемою [2]: промивання − нейтралізація − промивання − жирування − додублювання-наповнювання із заміною танідів квебрахо на акриловий полімер − промивання. При цьому умови оброблення дослідних груп відрізнялися лише видом полімеру під час додублювання-наповнювання за таких параметрів: рідинний коефіцієнт (РК) 1, температура 35-40 °С, тривалість 1,0 год, витрата полімеру 2,0 % у перерахунку на сухий залишок; перемішування постійне. Під час експерименту ніяких ускладнень не виникало, а одержаний Краст (шкіра без покриття) мав чисті лицьову та бахтарм'яну поверхні, приємний гриф. Після сушіння та витягування зразки шкіри піддавали фізико-механічним випробуванням на розривній машині, на підставі яких встановлено покращення показників якості шкіри у разі використання при додублюванні-наповнюванні акрилового полімеру Syntan RS 540 у порівнянні з Bioplen TM. Так, мало місце: (*табл. 3.4*):

- підвищення міцності шкіри в цілому (σ_p) на 7,7 % відн.;
- підвищення міцності лицьового шару ($\sigma_л$) на 12,7 % відн.;
- підвищення подовження при напруженні 10 МПа (*L10*) на 6,6 % відн.;
- підвищення виходу по товщині (ΔT) на 10,7 % відн.;
- покращення анізотропії основних фізико-механічних властивостей/підвищення коефіцієнтів рівномірності розподілу показників міцності та подовження в різних напрямках шкіри/ (*Кр*) в 1,1-1,4 раза.

Зменшення на 5,35 % відн. різниці між показниками міцності шкіри в цілому (σ_p) та міцності її лицьового шару ($\Delta\sigma$) дозволяє передбачити більш рівномірний розподіл компонентів у структурі дерми, отже, й більший вихід по площі та більш раціональне використання дефіцитної шкірсировини у разі застосування засобу Syntan RS 540.

Таблиця 3.4

Показники Красту, обробленого акриловими полімерами

Показник	Syntan RS 540	Bioplen TM
Межа міцності при розтягу σ_p, 10 МПа	1,30	1,20
Напруження при появі тріщин лицьового шару $\sigma_л$, 10 МПа	1,26	1,10
Різниця між показниками міцності шкіри в цілому та міцності її лицьового шару $\Delta\sigma = 100\,[(\sigma_p - \sigma_л)/\sigma_p)]$, %	3,1	8,3
Подовження при напруженні 10 МПа *L10*, %	35,0	32,7
Коефіцієнт рівномірності розподілу *Кр*: - межа міцності при розтягу σ_p	0,62	0,59
- напруження при появі тріщин лицьового шару $\sigma_л$	0,60	0,44
- подовження при напруженні10 МПа *L10*	0,70	0,61

З практики виробництва натуральної шкіри добре відомо про те, що до показників, які визначають товарні властивості та виробниче призначення шкіряної сировини, належать, насамперед, її маса, площа,

товщина, щільність та особливості гістологічної будови. Задіяні у роботі шкури великої рогатої худоби відрізняються різною будовою та щільністю, отже, й фізико-механічними властивостями окремих топографічних ділянок. У шкурах ВРХ розпізнають такі ділянки як огузок, чепрак, вороток, поли, пахвини та лапи [24].

Структура чепрачної частини характеризується складним переплетенням щільно укладених товстих петель колагенових волокон. За своїми щільністю та міцністю чепрак однорідний, але його товщина поступово зменшується в бік воротка та піл. Товщина воротка також нерівномірна. Порівняно з чепраком вороток більш пухкий, що знижує його цінність у готовому товарі. Поли мають значно меншу товщину і більш пухку будову дерми, ніж вороток. До піл прилягають пахвини – ділянки, що відповідають пахвам тварини. Порівняно з полами пахвини ще більш тонкі, пухкі і тягучі.

З представленої на рис. 3.4 схеми розподілу по топографічних ділянках різних класів будови сітчастого шару дерми бичини видно, що цей шар найбільш розвинений у чепрачній частині, при переході від якої до периферійних ділянок (країв) шкури він поступово стає менш потужним та щільним.

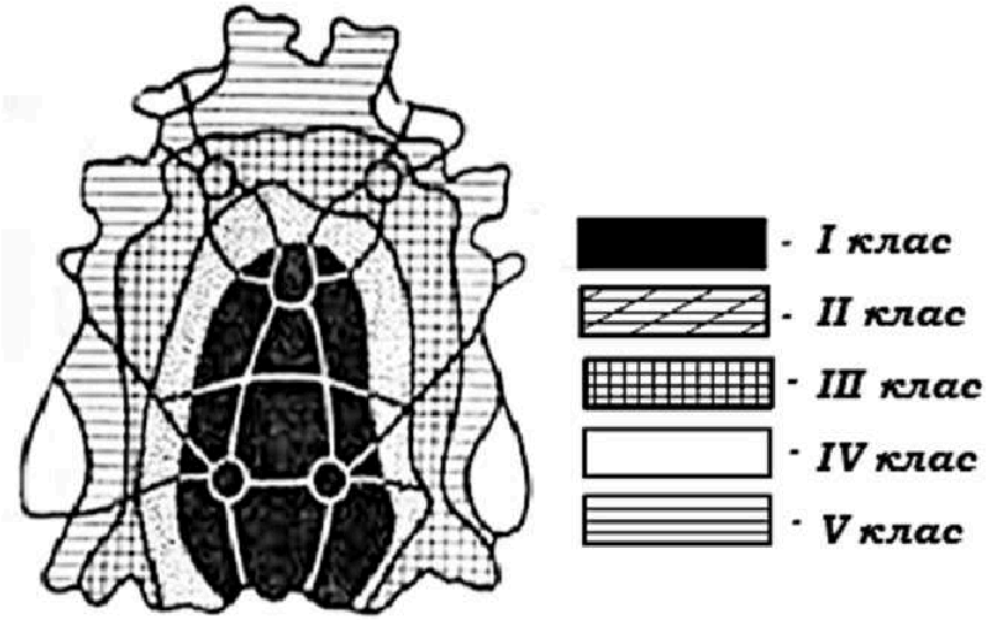


Рис. 3.4. **Схема розташування різних класів переплетення колагенових волокон у шкурах ВРХ** [24 25].

Таблиця 3.5

Визначення наповнювальної здатності досліджуваних полімерів

Топографічна ділянка	Товщина, мм*	
	Syntan RS 540	Bioplen TM

Поли	1,17 0,97	1,18 0,98
Пахвини	1,16 0,95	1,18 0,95
Чепрак	1,19 1,01	1,16 1,01
Шкіра в цілому	1,17 0,98	1,17 0,98

* чисельник – Краст; знаменник – струганий напівфабрикат.

Оскільки така неоднорідність будови та властивостей шкур великої рогатої худоби негативно позначається на розкрійних властивостях готової шкіри та витратах дефіцитної шкіряної сировини, виникає нагальна потреба у вирівнюванні товщини та щільності шкіри по всій площі. Власне, для цього і передбачений процес додублювання-наповнювання під час рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

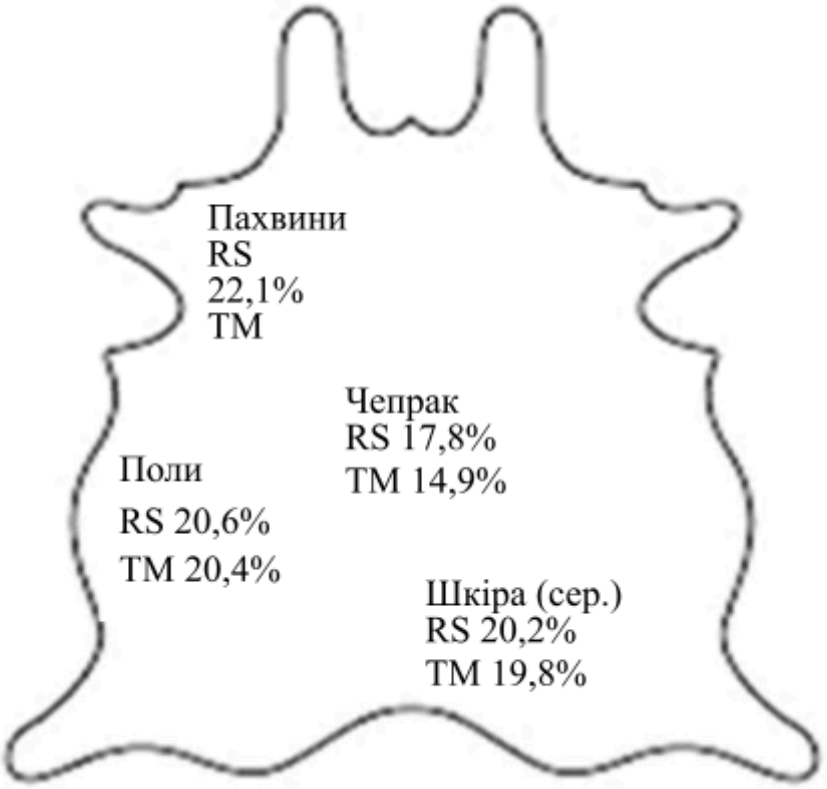


Рис. 3.5. **Вплив акрилових полімерів на вирівнювання товщини шкіри по топографічних ділянках**

Виходячи з викладеного, наповнювальну здатність задіяних у роботі поліакрилатів визначали вимірюванням товщини напівфабрикату Вет блу після стругання та Красту на різних топографічних ділянках: у полах, пахвинах та чепраку. Як видно з *табл. 3.5* та рис. 3.5, обидва досліджувані акрилові полімери здатні добре наповнювати шкіру, вирівнюючи її товщину по площі за рахунок більш повного поглинання цих сполук на периферійних ділянках.

Висновки до розділу 3

Досліджено будову та властивості сучасних промислових матеріалів для рідинного оздоблення шкір у вигляді нової серії акрилових полімерів. Встановлено їх основні фізико-хімічні властивості, сумісність з колагеном й поширеними на практиці хімічними реагентами для оброблення шкіри.

За результатами інфрачервоної спектроскопії виявлено поліфункціональну природу цих полімерних сполук. ІЧ-спектроскопічні дослідження системи «желатин-акриловий полімер» дозволили зробити припущення щодо можливої взаємодії кисневмісних груп поліакрилатів з азото- та кисневмісними групами желатину. При цьому за зміною відносної оптичної щільності акриловий полімер RS 540 виявляє більшу активність у взаємодії з білком, ніж Bioplen TM. На це вказує сумарне значення показника *Z*.

Сумісність полімерів з колагеном дерми доведена під час визначення температури плавлення желатину та оброблення напівфабрикату Вет блу з сировини великої рогатої худоби. Експериментально встановлено, що обидва акрилові полімери здатні добре наповнювати шкіру, вирівнюючи її товщину по площі за рахунок більш пухких топографічних ділянок. Разом з тим, полімер Syntan RS 540 у порівнянні з Bioplen TM демонструє кращі результати по показниках температури плавлення желатина, міцності та подовження шкіри, анізотропії та фізико-хімічних властивостей.

Одержана інформація використана у подальшому під час розроблення технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням у додублюванні-наповнюванні акрилового полімеру Syntan RS 540.

Список використаної літератури до розділу 3

1. Грищенко І. М. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
2. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
3. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 189 с.
4. Canudas M., Menna N., Torrelles A., de Pabloa J., Morera J. M. Novel approaches in the use of polyacrylate ester-based polycarboxylates (PCEs) as leather retanning agents. *Materials Advances*. 2020. Iss. 9. P. 3378–3386. DOI: https://doi.org/10.1039/d0ma00507j
5. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. Vol. 103 (11). P. 363–369.
6. Sathish M., Subramanian B., Rao J. R., Fathima N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2019. Vol. 114 No. 3. P. 94–102.
7. Zarlok J., Kowalska M., Smiechowski K. Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2017. Vol. 101 (1). P. 21–26.
8. Tian Z., Ma J., Liu Q., Zhang H. Preparation and application of novel amphoteric acrylic retanning agents to improve dye absorption. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2023. Iss. 3. P. 645–655. DOI: https://doi.org/10.1039/D2RE00221C
9. Zou X., Wu H., Ye Q. Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent. *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology*. 2009. 38(12). P. 1327–1330. URL: https://qikan.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=32409522&from=Qikan_Article_De tail (date of access: 25.02.2024)
10. Jin L., Wang Y., Zhu D., Xu Q. Effect of amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 284–286. P. 1925–1928. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.284-286.1925
11. Заєць А., Андреєва О. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2023. № 4 (323). С. 131–138. DOI: https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-138https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-138
12. Ніконова А. В., Андреєва О. А. Ресурсоощадна технологія виробництва одягових шкір : монографія. Київ : КНУТД, 2023. 172 с.
13. Первая Н. В., Андреєва О. А., Лошкарьова І. І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник*

Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки. 2019. № 5(277). С. 126−133. DOI: https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2019-277-5-126-133

14. Andreyeva O., Maistrenko L. The investigation of new polymeric compounds for leather treatment. *Acta tehnica corviniensis. Bulletin of Engineering*. 2014. T. 7. P. 23–26. URL: https://acta.fih.upt.ro/pdf/2014-2/ACTA-2014-2-02.pdf (date of access: 25.02.2024).
15. Заєць А. В., Андреєва О. А. Дослідження будови та властивостей акрилових полімерів для рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2024. № 1(88). С. 174–179. DOI: https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.23
16. Shenoy M., Abdul N. S., Qamar Z., Bahri B. M. A., Al Ghalayini K. Z. K., Kakti A. Collagen structure, synthesis, and its applications: A systematic review. *Cureus*. 2022. Vol. 14(5). e24856. DOI: https://doi.org/10.7759/cureus.24856
17. Андреєва О. А. Фізика та хімія протеїнів : підручник. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.
18. Кострицький В. В., Артеменко Л. Ф., Скиба М. Є., Скиба Г. В. Загальні уявлення про будову шкіри – основа розробки її структурно-механічної моделі.
19. Структурно-волокниста будова шкіри. Повідомлення 1. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2008. № 5(43). С. 13–22.
20. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th ed. Chichester: Wiley, 2014. 464 p.
21. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія : підручник. Вид. 3-є, стереотип. Львів : Центр Європи, 2006. 864 с.
22. Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук : метод. реком. / уклад. Г. Л. Юсіна. Краматорськ : ДДМА, 2020. 102 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf (дата звернення: 15.02.2024).
23. Інструментальні методи хімічного аналізу. Електрохімічні, спектроскопічні, хроматографічні методи : навч. посіб. / уклад.: Л. М. Спасьонова, В. Ю. Тобілко, І. В. Пилипенко. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 69 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf (дата звернення: 15.02.2024).
24. Воронов С. А., Дончак В. А., Когут А. М. Органічна хімія. Львів : Львівська політехніка, 2021. 488 с.
25. Andreieva O. A., Gryshchenko I. M., Zvarych I. T. Features of leather and fur materials : monograph. Kyiv : Svit Uspichu, 2019. 376 c.

Розділ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

Високі вимоги сьогодення до споживчих властивостей виробів з натуральної шкіри та загальний дефіцит вітчизняних хімічних матеріалів створюють нагальну потребу у пошуку нових, більш ефективних засобів та препаратів [1–8]. На підготовчих етапах виробництва натуральної шкіри при зневолошуванні, золінні, м'якшенні, знежирюванні та пікелюванні більша частина натуральних жирових речовин видаляється зі шкури, а після дублення їх вміст у шкіряному напівфабрикаті стає недостатнім для запобігання висихання дерми з утворенням сухого, твердого матеріалу, шо важко піддається обробленню. Тому для отримання готової шкіри з необхідними споживчими властивостями слід виконувати її «змащування» або жирування: це захищає шкіру від розтріскування, оскільки запобігає злипання колагенових волокон під час сушіння [9]. Основними характеристиками шкіри, просоченої жиром, є м'якість, приємний дотик і певний ступінь водовідштовхувальних властивостей. Впливає жирування і на такі важливі фізико-механічні характеристики, як міцність на розрив, міцність лицьового шару та гігієнічні властивості шкіри, особливо галантерейних та верху взуття. Ефективність процесу значною мірою визначається рівнем структури колагену, до якого мастильний матеріал (жир) проникає по структурній ієрархії, а також здатністю матеріалу дозволяти структурним елементам ковзати один щодо одного [10].

Таким чином, уявлення про будову та властивості жирувальних матеріалів має важливе значення для удосконалення існуючих та створення сучасних технологій рідинного оздоблення шкіри, одним з провідних процесів якого є жирування.

4.1 Оцінювання основних властивостей модифікованих жирів

Зростання попиту на високоякісні конкурентоспроможні вироби з натуральної шкіри обумовлює потребу в інноваційних технологіях її виготовлення. Розроблення та реалізація таких технологій неможливі без пошуку, дослідження та використання ефективних хімічних матеріалів на різних стадіях шкіряного виробництва, у тому числі під час рідинного оздоблення, яке після дублення продовжує формувати структуру та властивості дерми. На кафедрі біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну протягом багатьох років проводяться комплексні дослідження сучасних хімічних матеріалів та їх впровадження в технології рідинного оздоблення шкіри [11–14]. Як перший крок до обґрунтованого застосування в інноваційній технології виробництва шкіри за участі автора проаналізовано фізико-хімічні

властивості нової серії промислових модифікованих жирувальних матеріалів, одержаних на базі сульфованих, сульфітованих та окиснених природних і синтетичних жирів [15-16]. Останнім часом у літературі і на практиці все більше уваги надається модифікованим жирувальним матеріалам, які є важливою частиною хімічних реагентів для виробництва різноманітної продукції. Такі матеріали створюють модифікацією жирів шляхом гідрогенізації, сульфатування, сульфування, окиснення, хлорування тощо з метою одержання реагентів з бажаними властивостями, наприклад, з покращеною жирувальною та емульгувальною здатністю. У шкіряній промисловості використовуються переважно сульфовані або сульфітовані жири, які можуть бути рослинного, синтетичного або, рідше, мінерального походження. Найчастіше нейтральний жир знаходиться у формі тригліцеридів і сульфофракція відіграє роль емульгуючого агента, який, утримуючи нейтральний жир у розчиненому стані, транспортує його в шкіру. Слід зазначити, що саме нейтральний жир є мастилом, а модифікуючий агент, крім транспортної функції, виконує функцію фіксатора жиру в дермі. Таким чином покращується вибирання жиру із робочого розчину, що позитивно позначається на якості готової шкіри та складі промислових стоків [11, 17-20].

Для реалізації поставленої мети використано загальноприйняті та сучасні методи аналізу: органолептичне оцінювання, хімічні та інструментальні методи, які дозволяють сформувати уявлення про елементний склад та фізико-хімічні властивості досліджуваних сполук.

Метою цього етапу дослідження було проаналізувати фізико-хімічні властивості сучасних промислових модифікованих жирувальних матеріалів, призначених для виробництва натуральної шкіри (фірма-виробник Smit & Zoon, Нідерланди): *а) Sulphirol EG 60* на основі сульфітованих натуральних та синтетичних масел; *б) Synthol LC* на основі натуральних та синтетичних масел, сульфованих тригліцеридів, лецитинвмісної суміші; *в) Sulphirol C*, одержаного з окиснених сульфітованих масел на основі жиру морських риб (рис. 4.1).

За органолептичним оцінюванням аналізовані матеріали мають рідку, доволі прозору консистенцію від жовтого (Sulphirol EG 60, Synthol LC) до коричневого (Sulphirol C) кольору, без різкого запаху, і здатні утворювати стійкі у часі (до 2 год) емульсії типу «масло/вода» [15-16]. З хімічної точки зору природні жири − це сполуки, що утворені головним чином із складних ефірів гліцерину та карбонових (жирних) кислот, а також стеринів, фосфоліпідів і жиророзчинних вітамінів. Використання синтетичних масел, жирів і рідин, що жирують, у шкіряній промисловості стало популярним через їхню перевагу з точки зору високої емульгувальної здатності та меншої витрати для досягнення м'якості шкіри порівняно з жировими розчинами на основі натуральних масел. Зазвичай синтетичні жирувальні матеріали готують з продуктів

перероблення нафти. Комбіноване використання природних та синтетичних жирів при продуманому їх співвідношенні дозволяє врахувати переваги цих обох груп.



а *б* *в*

Рис. 4.1. **Модифіковані жирувальні матеріали:**
а - Sulphirol EG 60; *б* - Synthol LC; *в* – Sulphirol C

Елементний склад задіяних жирувальних матеріалів наведено у *табл. 4.1*, з якої випливає, що найбільший вміст вуглецю і сірки у продукті Sulphirol C: порівняно із іншими жирами цей показник вищий у 1,1-1,2 та 1,6-2,0 раза відповідно. За вмістом водню аналізовані зразки жирів суттєво не відрізняються, оскільки він знаходиться в межах 10,54-10,92 %.

Таблиця 4.1

Елементний склад модифікованих жирів

Елемент	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Вуглець	49,97 %	56,63 %	61,16 %
Водень	10,80 %	10,54 %	10,92 %
Сірка	18,12 г/кг	14,34 г/кг	29,24 г/кг

У *табл. 4.2* наведено основні фізико-хімічні властивості модифікованих жирів. Як і слід було очікувати, їх густина менша від густини води, оскільки знаходиться на рівні 0,989-0,998 г/см^3.

Значення pH вихідних 5 %-вих водно-жирових емульсій на рівні 5,77−6,60. Більш високий вміст активної речовини (82,0 і 85,0 %) спостерігається у Sulphirol C та Synthol LC відповідно, менший (60,0 %) − у Sulphirol EG 60.

Для характеристики хімічного складу, а також якості жирів та олій використовуються так звані «хімічні числа» у вигляді кислотного числа, числа омилення, ефірного числа та йодного числа [21-22]. Наприклад, *кислотне число* характеризує межу збільшення вільних кислот і

виражається в міліграмах гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вільних кислот, що входять до складу 1 г досліджуваної речовини. Це важливий показником якості харчових жирів, який нормується усіма стандартами та технічними умовами. Значення кислотного числа характеризує доброякісність жиру. У випадку недотримання режимів і термінів зберігання кислотне число збільшується, що обумовлено переважно гідролізом ацилгліцеринів. З даних *табл. 4.2* видно, що кислотне число Sulphirol EG 60 в 1,19 і 1,94 раза більше порівняно з Sulphirol C і Synthol LC. Найменша кількість вільних кислот міститься у Synthol LC.

Таблиця 4.2

Основні фізико-хімічні властивості модифікованих жирів

Показник	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Густина, г/см^{3*}	0,989	0,998	0,991
pH 5 %-вої емульсії**	5,77/8,10	5,85/8,10	6,60/8,17
Вміст активної речовини, %	60,0	82,0	85,0
Кислотне число *КЧ*, мг KOH/г	8,44	13,73	16,38
Число омилення *ЧО*, мг KOH/г	130,92	123,87	154,48
Ефірне число *ЕЧ*, мг KOH/г	122,48	110,14	138,10
Йодне число *ЙЧ*, г J/100 г	118,20	119,34	117,09

* температура 20-22 ºС; ** чисельник – вихідний жир, знаменник – після коригування стійкості до значення pH 8,1-8,2.

Число омилення характеризує вміст груп, здатних взаємодіяти з лугом. Виражається кількістю міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації як вільних, так і зв'язаних з гліцерином жирних кислот, які містяться в 1 г жиру. За цим показником визначають чистоту та природу жиру. Гліцериди з високим вмістом низькомолекулярних жирних кислот мають більш високі числа омилення, ніж гліцериди з більш високим вмістом високомолекулярних жирних кислот [21]. Виходячи з цього, за вмістом низькомолекулярних жирних кислот аналізовані жири можна розташувати у послідовності Sulphirol C > Sulphirol EG 60 > Synthol LC, яка побудована згідно з послідовністю розташування їх чисел омилення. Це корелює із середнім гідродинамічним діаметром частинок жиру (СГДЧ, нм) у 25 %-вих емульсіях, визначених за лазерно-кореляційним методом (рис. 4.2).

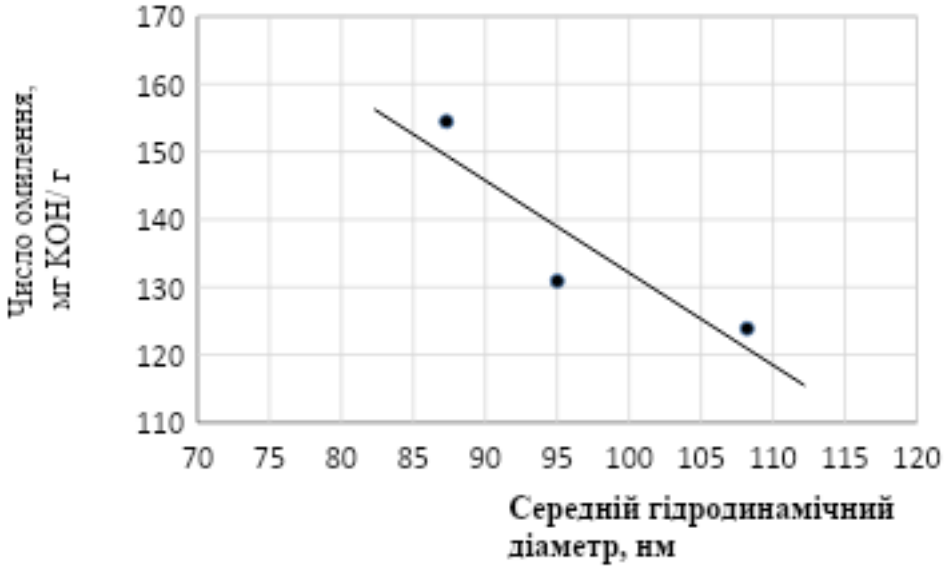


Рис. 4.2. **Взаємозв'язок між розміром частинок та числом омилення модифікованого жиру**

Ефірне число, що визначається як різниця між числом омилення та кислотним числом, характеризує вміст естерів (складних ефірів) і чисельно виражається кількістю міліграмів гідроксиду калію для омилення естерів у наважці масою 1 г. Під час зберігання жирів, яке супроводжується процесами гідролізу та омилення, ефірне число знижується. Таким чином, ефірне число спільно з кислотним числом є показником ступеня гідролітичного псування жиру, що супроводжується накопиченням вільних жирних кислот. Серед аналізованих модифікованих жирів найбільше ефірне число у Sulphirol C (138,10 мг KOH/г), найменше − у Synthol LC (110,14 мг KOH/г).

Йодне число − важливий показник, який свідчить про кількісний вміст ненасичених кислот у жирі, це дозволяє судити про його стійкість до окиснення, висихання, прогоркання та інших змін під час зберігання та перероблення харчових і технічних жирів. Виражається у г йоду, поглиненого 100 г зразка жиру. Експериментально встановлено, що йодне число Synthol LC лише в 1,01-1,02 раза вище від аналогічного показника інших досліджуваних жирувальних засобів (Sulphirol C і Sulphirol EG 60).

4.2 Дослідження емульсій модифікованих жирів

Одним з поширених технологічних способів оброблення шкіри є емульсійне жирування, ефективність якого визначається, насамперед, вибором жирувальних матеріалів, їх здатністю до утворення емульсій, стійких у часі та до дії інших реагентів. Поширення емульсійного способу

жирування обумовлено тим, що емульгований жир більш рівномірно та глибоко жирує шкірну тканину, ніж жир розплавлений або розчинений у гідрофобних органічних розчинниках. Під час виконання цього способу частинки жиру адсорбуються на поверхні структурних елементів дерми, утворюючи там тонку плівку, це посилює рухомість елементів і таким чином підвищує м'якість та еластичність шкіри.

За наявності у складі жиру активних, наприклад, окси-, сірко- або хлорвмісних, функціональних груп, у мікроструктурі дерми утворюються додаткові зв'язки між колагеном, жиром та іншими реагентами, що сприяє підвищенню міцності шкіри. До недоліків двох інших способів жирування (розплавами та у розчинах органічних розчинників) належить потреба у додатковому обладнанні, а у разі органічних розчинників – їхня токсичність та висока вартість [15].

Емульсії жирів являють собою дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Як правило, у шкіряному виробництві використовуються модифіковані (частково сульфатовані, сульфітовані або сульфовані) жири різного походження: рослинні, синтетичні або мінеральні [9, 22]. Найчастіше нейтральні жири (олії) мають форму тригліцеридів. У разі модифікації жиру, наприклад, сульфітуванням або сульфуванням, так звана сульфофракція є емульгуючим агентом, який утримує нейтральний жир у суспендованому стані в розчині і таким чином транспортує його в шкіру, саме нейтральний жир і виконує роль мастила. На практиці більш поширені емульсії першого роду − типу «масло/вода», де у якості дисперсної фази виступає жир, а дисперсійного середовища − вода, водні розчини солей та інших речовин. Емульсії цього типу поводять себе як розчини, тобто їх можна розводити водою або розчином, які утворюють дисперсійне середовище, але не змішуються з маслом (жиром). Емульсії другого роду − типу «вода/масло» розводяться маслом, але не змішуються з водою [9, 22].

Емульсії формуються шляхом утворення частинок, що складаються з маленьких краплин жиру, оточених емульгатором/миючим засобом/поверхнево-активною речовиною. Емульгатор має гідрофобну частину, яка розчиняється в маслі, і заряджену гідрофільну частину, яка взаємодіє з розчинником (водою), утримуючи частинку у зваженому стані [22].

З курсу колоїдної хімії відомо, що ступінь дисперсності дисперсних водних систем значною мірою залежить від реакції водного середовища, яке само по собі є дисперсійним. При цьому такі дисперсні системи, як протеїни, дубильні сполуки, емульсії, можуть змінювати свої розміри у часі, в залежності від pH середовища та специфічності дії деяких катіонів та аніонів, що позначається на ефективності технологічних процесів, якості готової продукції [23-25].

Як правило, емульсії агрегатно нестійкі через надлишок вільної

поверхневої енергії на міжфразній поверхні. Агрегатна стійкість емульсій характеризується одним із двох або обома параметрами: швидкістю розшарування емульсії і тривалістю існування (часом життя) окремих крапель. На агрегатну стійкість емульсій суттєво впливає ряд чинників, у тому числі кислотність середовища. У шкіряному виробництві використовуються емульсії, час життя яких не менше 15 хв, але не більше 1,5-2 год. За такої умови забезпечується проникнення та розподіл жиру в товщі шкірної тканини, що сприяє наданню останній бажаних споживчих властивостей. Тому так важлива інформація стосовно агрегатної стійкості жирової емульсії в залежності від умов її приготування та реалізації у виробничому процесі.

4.2.1 Визначення типу та стійкості жирових емульсій

Для визначення здатності модифікованих жирів до утворення емульсій і стійкості останніх у часі та до дії електролітів готували жирові емульсії з концентрацією 5 % шляхом додаванням гарячої (60-65 °С) води до наважки жиру при постійному перемішуванні. Для надання більшої стійкості до емульсій додавали неіоногенну ПАР (витрата 2,0 % від маси жиру) та коригували pH водним розчином аміаку до значення 8,1-8,2, який за досвідом практичної роботи найбільш прийнятний для жирування м'яких еластичних шкір для верху взуття, одягу та рукавичок [11]. Аналіз емульсій проводили шляхом визначення їх pH, зовнішнього вигляду та часу життя (рис. 4.3-4.4).



а *б* *в*

Рис. 4.3. **Визначення стійкості вихідних 5 %-вих емульсій:**
а – Sulphirol EG 60; *б* – Synthol LC; *в* – Sulphirol C (зліва направо: без додавання електролітів – після додавання соляної кислоти – гідроксиду амонію−оцтової кислоти – хромового дубителя)

Вихідні емульсії являють собою гомогенні системи від жовтувато-сірого до жовтуватого кольору (рис. 4.3, перші пробірки ліворуч). Як було встановлено за методом розведення [24], всі одержані емульсії належать до типу

«масло/вода»: під час внесення в воду краплі емульсій, швидко змішувались з нею та нібито «розпорошувались» (у випадку утворення емульсії типу «вода/масло» вони б залишились у вигляді масляних кульок).

Для оцінювання стійкості емульсій до дії електролітів у пробірки з 10 мл вихідних емульсій додавали по 0,02-0,03 г поширених на практиці електролітів: 1 н розчини кислот (соляної та оцтової) і гідроксиду амонію, а також розчин хромового дубителя з концентрацією 20 г/л та основністю 36 %. Додавання електролітів призвело до зміни pH середовища: зсуву показника у кисле середовище у разі використання кислот (на рівні 2-4 од.) та хромового дубителя (на рівні 5 од.), у більш лужне – за наявності гідроксиду амонію (10 од.). У більшості випадків це супроводжувалося зміною кольору та агрегатного стану емульсій, що виявлялось у появі осаду, каламуті або розшарування.

Найменші зміни спостерігалися при додаванні гідроксиду амонію, особливо у випадку емульсій Synthol LC і Sulphirol C (рис. 4.4).



а *б* *в*

Рис. 4.4. **Визначення стійкості 5 %-вих емульсій після додавання ПАР та коригування pH:** *а* – Sulphirol EG 60; *б* – Synthol LC; *в* – Sulphirol C (зліва направо: без електролітів – після додавання соляної кислоти – гідроксиду амонію–оцтової кислоти – хромового дубителя)

Одержані результати надали змогу визначитися з напрямом використання емульсій на основі задіяних у роботі жирувальних засобів, а саме: *а)* виключення сумісних обробок із зазначеними кислотами та дубильними сполуками хрому під час переддубильно-дубильних та післядубильних процесів; *б)* можливість використання у жируванні на стадії рідинного оздоблення, коли передбачена менша кислотність робочого середовища. Проте, оцтову кислоту можна використовувати для посилення розшарування емульсій наприкінці процесу жирування. За допомогою гідроксиду амонію у вигляді водного розчину аміаку можна коригувати pH при приготуванні емульсій без ризику їх розшарування.

З *табл. 4.3* видно, що вихідні емульсії мають pH, близький до нейтрального; після коригування цього показника водним розчином аміаку він збільшився до значення 8,1-8,2. За відсутності електролітів всі досліджувані емульсії виявилися стійкими у часі (не менше 1,5 год), а

після коригування pH час життя цих дисперсних систем збільшився на третину (не менше 2,0 год).

Таблиця 4.3

Характеристика емульсій модифікованих жирів

Показник	Емульсія на основі		
	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
1	*2*	*3*	*4*
Вихідна (без додавання ПАР та коригування pH):			
Зовнішній вигляд	Гомогенна система жовтувато-сірого кольору	Гомогенна система сіруватого кольору	Гомогенна система жовтуватого кольору
Значення pH	7,5	7,0	7,5
Стійкість у часі	не < 1,5 год	не < 1,5 год	не < 1,5 год
Після додавання ПАР та коригування pH*:			
Зовнішній вигляд	Без змінювань	Без змінювань	Без змінювань
Значення pH	8,2	8,1	8,1
Стійкість у часі	не < 2,0 год	не < 2,0 год	не < 2,0 год
Після додавання соляної кислоти:			
Зовнішній вигляд	Колір емульсії рожево-молочний; осад на стінках та розшарування на дні пробірки	Колір емульсії жовтуватий; поява каламуті	Емульсія набула кольору молока; осад на стінках пробірки
Значення pH	2,0	2,0	2,0
Після додавання гідроксиду амонію:			
Зовнішній вигляд	Поява каламуті; осад на стінках пробірки	Без змінювань	Без змінювань
Значення pH	10,0	10,0	10,0

* водним розчином аміаку

Продовження таблиці 4.3

1	*2*	*3*	*4*
Після додавання оцтової кислоти			
Зовнішній вигляд	Емульсія стала білішою, на стінках пробірки невеличкий осад	Колір емульсії не змінився, але є невеличкий осад на стінках пробірки	Колір емульсії набув жовтуватого відтінку, каламуті та осаду немає
Значення pH	4,0	4,0	4,0
Після додавання хромового дубителя:			
Зовнішній вигляд	Колір емульсії морської хвилі, невеличкий осад на стінках пробірки, розшарування немає	Колір емульсії має слабкий відтінок морської хвилі, проте, осаду та розшарування немає	Колір емульсії має ледь помітний відтінок морської хвилі, проте, осаду та розшарування немає
Значення pH	5,0	5,0	5,0

4.2.2 Визначення розміру та заряду частинок жирових емульсій

Експеримент проводили на сучасному приладі Malvern Panalytical Zetasizer Nano ZS (Malvern, США), який є високопродуктивним двокутовим аналізатором розміру частинок і молекул для поліпшеного виявлення агрегатів та вимірювання невеликих або розведених зразків, а також зразків з дуже низькою або високою концентрацією. До складу приладу включено аналізатор дзета-потенціалу, який використовує електрофоретичне розсіювання світла для частинок, молекул і поверхонь, а також аналізатор молекулярної маси, що використовує статичне розсіювання світла.

У роботі аналізували емульсійні системи типу «масло/вода», де як дисперсійне середовище використали воду, а дисперсну фазу − жирувальні матеріали фірми Smit&Zoon за таких умов:

- показник заломлення середовища − 1,330;

- в’язкість середовища − 0,8872 сП;

- діелектрична константа − 78,5;

- показник заломлення матеріалу − 1,59;

- показник поглинання матеріалу − 0,010;

- діелектрична константа −78,5.

Більш докладно параметри досліджуваної системи під час визначення ступеня дисперсності емульсій модифікованих жирів наведені у *Додатку Б.* За результатами дослідження впливу на дисперсність емульсій модифікованих жирів таких чинників як вид жиру, концентрація та стан емульсії (вихідної та після коригування pH водним розчином аміаку та ПАР до значення 8,1-8,2) встановлено такі закономірності:

І. Вихідні емульсії без коригування pH *(табл. 4.4,* рис. 4.5*)*:

а) **5 %-ві емульсії:**

- всі частинки емульсії Sulphirol EG 60 мають діаметр порядка 63,2 нм, діаметр 89,2 % частинок Synthol LC 31,9 нм, а 95,7 % Sulphirol C – 73,0 нм; середній гідродинамічний діаметр частинок всіх емульсій в межах 30,2-61,9 нм;

- за середнім гідродинамічним діаметром емульсії можна розташувати у послідовності Sulphirol C > Sulphirol EG 60 > Synthol LC, при чому за цим показником частинки Sulphirol C в 1,13 раза більші від частинок Sulphirol EG 60 та в 2,05 раза від Synthol LC;

- найбільш однорідна емульсія Sulphirol EG 60 (1 пік на спектрограмі), емульсії інших модифікованих жирів мають полімодальний характер (2-3 піки);

Таблиця 4.4

Визначення ступеня дисперсності вихідних емульсій без коригування pH*

Вид жиру	Пік	Діаметр частинок, нм	Відносний об’ємний вміст частинок, %	Середній гідродинамічний діаметр, нм
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Sulphirol EG 60	1	63,2 118,9	100 99,5	55,0 73,7
	2	0 8,6	0 0,5	
Synthol	1	31,9	89,2	30,2

LC		43,7	97,4	32,1
	2	225,1 4921	8,4 2,6	
	3	4889 0	2,4 0	

Продовження таблиці 4.4

1	*2*	*3*	*4*	*5*
Sulphirol C	1	73,0 / –	95,7 / –	61,9 / –
	2	3938 / –	4,3 / –	

*чисельник – 5 %-ві, знаменник – 25 %-ві емульсії

б) **більш концентровані (25 %-ві) емульсії:**

- зі збільшенням концентрації емульсій Sulphirol EG 60 та Synthol LC з 5% до 25 % середній гідродинамічний діаметр частинок зростає відповідно в 1,34 і 1,06 раза; разом з тим, діаметр 99,5 % частинок емульсії Sulphirol EG 60 не перебільшує 118,9 нм, а 97,4 % Synthol LC – 43,7 нм;
- обидві емульсії мають полімодальний характер (2 піки);

II. Емульсії після коригування pH (*табл. 4.5,* рис. 4.5):

а) **5 %-ві емульсії:**

- діаметр всіх частинок Sulphirol EG 60 на рівні 57,7 нм; всі частинки Synthol LC мають діаметр 35,8 нм, а 77,6 % частинок Sulphirol C – 66,3 нм; середній гідродинамічний діаметр частинок знаходиться в межах 29,3-93,7 нм;
- зі збільшенням середнього гідродинамічного діаметра зберігається послідовність: Sulphirol C > Sulphirol EG 60 > Synthol LC;
- коригування pH призводить до більшої однорідності емульсії Synthol LC (1 пік), підвищення середнього гідродинамічного діаметра частинок Sulphirol C в 1,51 раза та майже не впливає на цей показник у двох інших емульсіях;

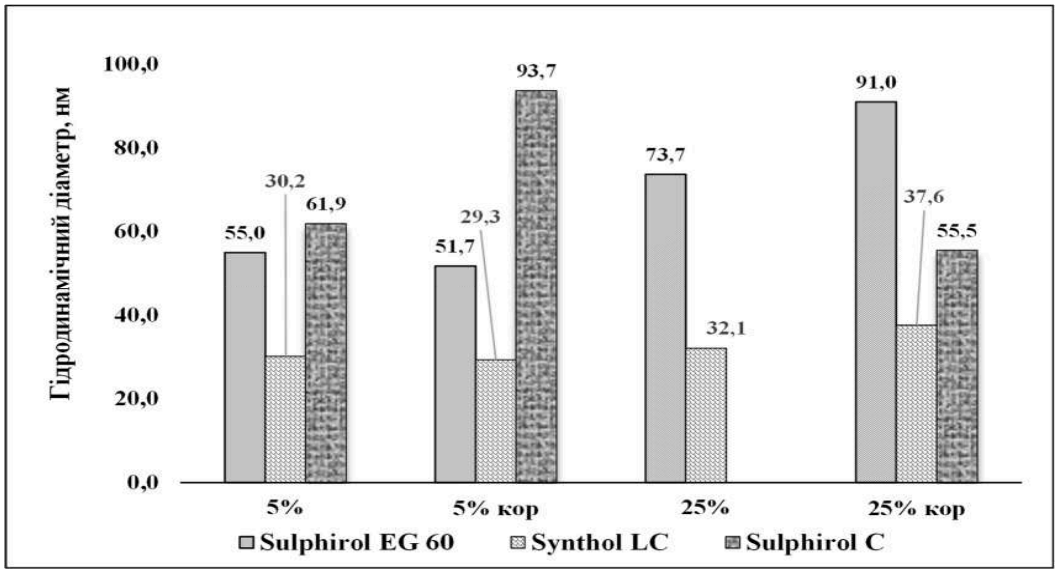


Рис. 4.5. **Середній гідродинамічний діаметр частинок емульсій**

Таблиця 4.5

Визначення ступеня дисперсності емульсій після коригування pH*

Вид жиру	Пік	Діаметр частинок, нм	Відносний об'ємний вміст частинок, %	Середній гідродинамічний діаметр, нм
Sulphirol EG 60	1	57,7 116,0	100 100	51,7 91,0
Synthol LC	1	35,8 61,7	100 86,0	29,3 37,6
	2	0 9,2	0 14,0	
Sulphirol C	1	66,3 105,1	77,6 87,4	93,7 55,5
	2	313,9 13,9	12,2 12,6	
	3	5278 0	6,2 0	

*чисельник – 5 %-ві, знаменник – 25 %-ві емульсії

б) **25 %-ві емульсії:**

–з підвищенням концентрації емульсій з 5 % до 25 % діаметр всіх астинок Sulphirol EG 60 дорівнює 116,0 нм, діаметр 86,0 % частинок Synthol LC не перебільшує 61,7 нм, а 87,4 % частинок Sulphirol C мають діаметр 61,7 нм; середній гідродинамічний діаметр частинок емульсії Sulphirol EG 60 підвищується в 1,76 раза, Synthol LC в 1,28 раза, а для Sulphirol C, навпаки, в 1,69 раза знижується;

–порівняно з вихідними емульсіями середній гідродинамічний діаметр частинок перших двох емульсій знаходиться в більш широкому діапазоні (37,6-91,0 нм проти 32,1-73,7 нм).

Структура та властивості натуральної шкіри багато в чому визначаються особливостями морфологічної структури волокнистого колагену – основної білкової речовини дерми. Елементами мікроструктури колагену є пучки волокон та окремі волокна. Волокна в пучках укладені паралельно, між собою пучки утворюють складне тривимірне переплетення та певний кут до поверхні шкіри. Слід зазначити, що переплетення, кут нахилу, щільність структури суттєво залежать від виду, віку, статі тварини, топографічної ділянки шкіри та процесів виготовлення [25].

З характером укладання колагенових волокон безпосередньо пов'язана пористість шкіри. Так, вторинні волокна при взаємному тривимірному переплетенні утворюють макропори (1-50 мкм), первинні колагенові волокна, поздовжньо упаковуючись всередині вторинних

волокон, утворюють мезопори (0,05-2 мкм); фібрили всередині первинних волокон можуть утворювати мікропори нанометрового розміру (5-70 нм); хоча є відомості про відсутність активних сорбційних процесів на цьому рівні структури. При проведенні технологічних процесів активні реагенти формують пористу структуру шкіри та дифундують у неї, викликаючи певні динамічні зміни. Під час спрямованої модифікації матеріалу і навіть при експлуатації виробів з натуральної шкіри пориста структура взаємодіє з різноманітними середовищами та зазнає відповідних змін. Отже, для підвищення ефективності процесів виготовлення та модифікації шкіряного матеріалу, прогнозування його експлуатаційних властивостей необхідно враховувати доступність структури дерми щодо застосованих реагентів [26-30].

З наведених результатів лазерно-кореляційного аналізу дисперсності випливає, що понад 86 % частинок 25 %-вих емульсій модифікованих жирів за своїми розмірами не перевищують 61,7-116,0 нм, тобто є пропорційними розмірам макропор дерми. Оскільки в емульсіях з полімодальним розподілом зустрічаються і більш дрібні частинки жиру, вони зможуть проникати крізь більш дрібні пори на інші рівні надмолекулярної структури дерми, додатково її формуючи. Крім того, з урахуванням різниці у будові та фізико-хімічних властивостях жирів, можна передбачити посилення ефекту жирування у разі одночасного використання декількох жирів завдяки доповнювання один одного.

Глибина проникання та рівномірність розподілу жиру в структурі напівфабрикату значною мірою залежать від заряду жирової емульсії, який визначається типом жиру або емульгатору (аніонний, катіонний, неіоногенний). Ось чому жирувальний матеріал або емульгатор слід підбирати з урахуванням методу дублення напівфабрикату та підготовки його поверхні. Заряд (дзета-потенціал) поверхні структурних елементів дерми обумовлений ступенем нейтралізації та природою тих хімічних матеріалів, якими напівфабрикат обробляли до жирування, наприклад, дубителів, наповнювачів, поверхнево-активних речовин, барвників і т.і. Чим менше різниця між дзета-потенціалом поверхні напівфабрикату і дзета-потенціалом частинок жирової емульсії, тим глибше в товщу дерми дифундує жир [9, 30, 31].

У роботі дзета-потенціал (заряд) частинок жирових емульсій визначали за методом лазерно-кореляційної спектроскопії, параметри досліджуваної системи наведені у *Додатку Б.*

Підвищення концентрації та регулювання pH емульсії знижує величину заряду, так, наприклад, дзета-потенціал більш концентрованих вихідних емульсій зменшується в 1,06-2,57 раза, а емульсій з коригованим pH – в 1,08-3 раза.

За величиною дзета-потенціалу 25 %-ві емульсії модифікованих жирів після коригування pH можна розташувати у послідовності Synthol LC ≥ Sulphirol C > Sulphirol EG 60.

З рис. 4.6 випливає, що за знаком заряду вихідні емульсії

модифікованих жирів мають аніонний характер, а за величиною дзета-потенціалу, який знаходиться головним чином в межах -25,8…-44,5 мВ, достатньо стабільні. Найбільший від'ємний заряд (-44,5 мВ) виявлено у Sulphirol C, найменший (-25,8 мВ)−у Sulphirol EG 60.

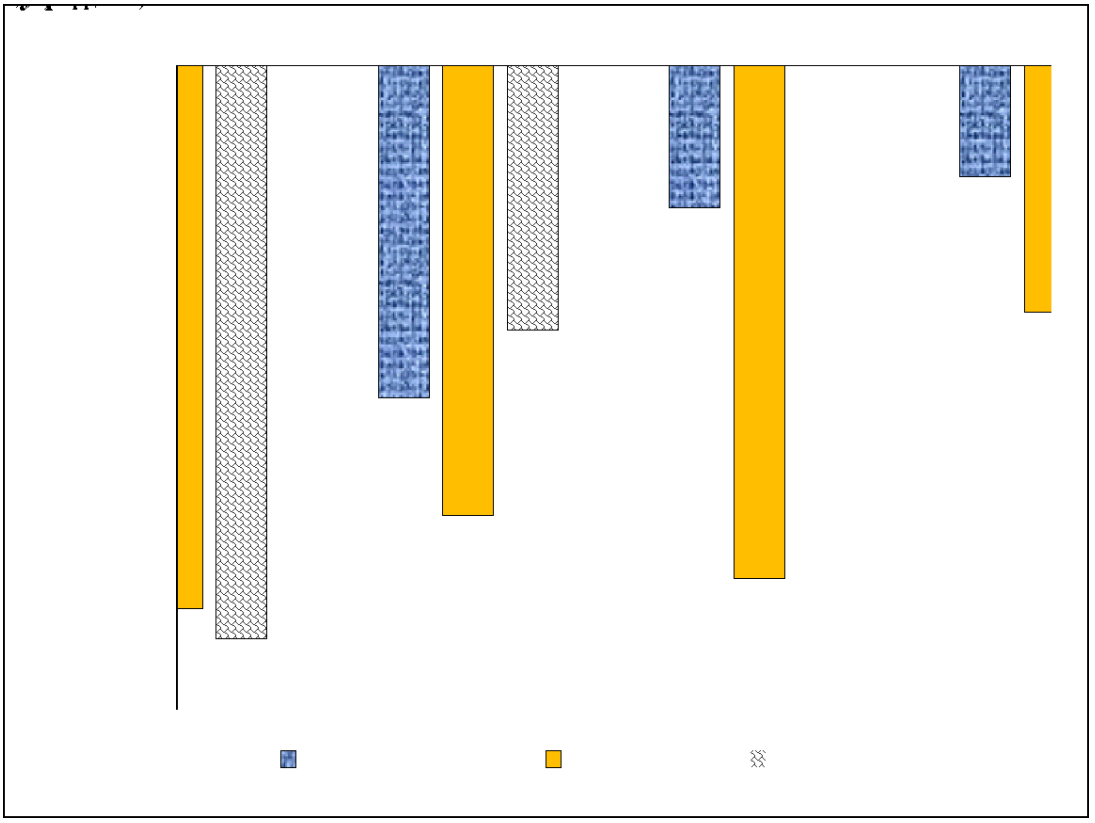


Рис. 4.6. **Дзета-потенціал емульсій модифікованих жирів**

4.2.3 Визначення поверхневого натягу жирових емульсій

Результати попередніх досліджень [32] показують, що крім розподілу розміру частинок емульсії та вмісту масла (активного нейтрального масла) на експлуатаційні характеристики шкіри суттєво впливає поверхневий натяг. Під поверхневим натягом розуміють фізичне явище, суть якого полягає в прагненні рідини скоротити площу своєї поверхні при незмінному об'ємі. Коефіцієнт поверхневого натягу залежить від температури і природи рідини, а
також від наявних домішок. Так, із підвищенням температури величина поверхневого натягу зменшується і дорівнює нулю за критичної температури. Зі зменшенням поверхневого натягу підвищується змочуваність поверхні. У гомологічному ряду жирних кислот поверхневий натяг швидко зменшується з подовженням вуглецевого ланцюга – в середньому в 3,2 раза на кожну групу, що додається. Речовини, які зменшують поверхневий натяг рідини, дістали назву «поверхнево-активні речовини (ПАР)» [8, 32-34]. Виходячи з викладеного, було визначено поверхневий натяг 25 %-вих емульсій досліджуваних

модифікованих жирів. Експеримент проводили за допомогою сталагмометра при температурі 25 та 45 °С. Вихідні дані: температура води 25 ºС; поверхневий натяг води $71{,}8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Встановлено (рис. 4.7), що при температурі 25 ºС поверхневий натяг емульсій знаходиться в межах $(33{,}7\text{-}37{,}2) \cdot 10^{-3}$ Н/м, тобто, досліджувані жири володіють фактично однаковою змочувальною здатністю.

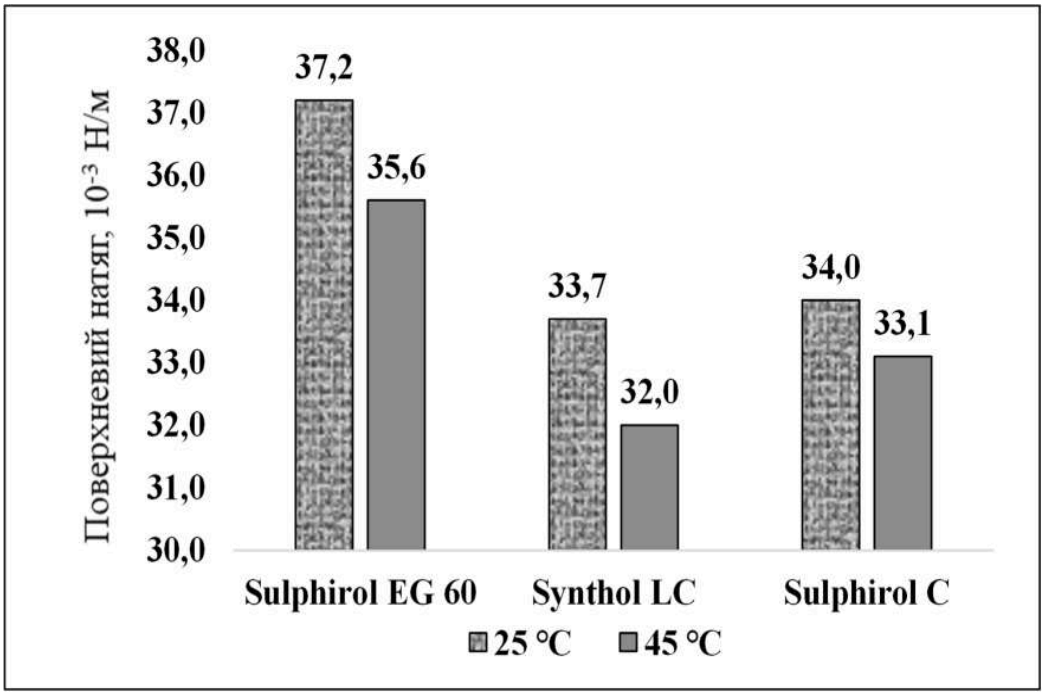


Рис. 4.7. **Поверхневий натяг емульсій модифікованих жирів**

Під час підвищення температури до 45 ºС поверхневий натяг досліджуваних емульсій зменшується на 3-5 % через зменшення сил міжмолекулярної взаємодії при збільшенні молекулярної теплової активності. При цьому спостерігається деяка флуктуація (нестабільність) розміру крапель емульсії Sulphirol C, що призводить до їх коалесценції (злиття) або осадження з утворенням більш крупних крапель, тобто виникають сумніви щодо стабільності такої емульсії під час жирування, яке на практиці зазвичай проводять при високій (45-50 ºС) температурі.

Зменшення поверхневого натягу емульсій Sulphirol EG 60 та Synthol LC при підвищеній температури сприятиме їх розтіканню по поверхні шкіри та проникненню жиру в більш дрібні пори шкіряного напівфабрикату без порушення стійкості емульсії.

4.2.4 Вплив температурного режиму на властивості жирових емульсій

Традиційно оброблення шкіряного напівфабрикату хромового методу дублення жировими емульсіями здійснюється при температурі не вище 55-60 °С. Відомі способи проведення цього процесу при різній температурі, наприклад, 50-55°С з використанням мінерально-жирувальної композиції природних жирів та олій (у тому числі яловичого жиру, як продукту перероблення шкіряної сировини), які були стабілізовані модифікованими дисперсіями монтморилоніту [35], або 36-38 °С у випадку хромемульсійного дублення, коли жирувальними емульсіями обробляють голину − знезолений, пром'якшений шкіряний напівфабрикат на стадії переддубильно-дубильних процесів [11].

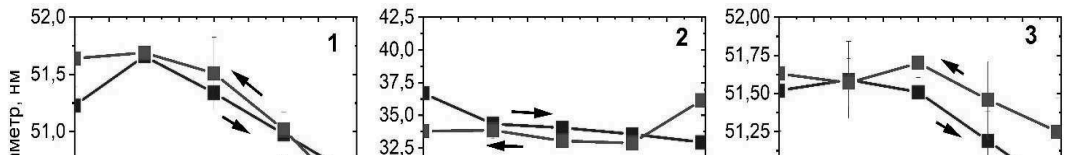
Оскільки температура суттєво впливає на перебіг технологічного процесу та якість шкіри цікаво було оцінити властивості емульсій модифікованих жирів у більш широкому температурному діапазоні. З цією метою 5 %-ві та 25 %-ві емульсії поступово нагрівали протягом 2 год до температури 70 °С, витримуючи 2 хв при певній температурі для термостабілізації, і так само поступово охолоджували протягом 2 год до температури 20 °С.

Візуально було встановлено руйнацію емульсій після двогодинного нагрівання до 70 °С. Через це у подальшому цикл нагрівання проводили в діапазоні 20-60 °С, а цикл охолодження в діапазоні 60-20 °С [35].

Результати впливу температурного режиму на розмір та характер розподілу частинок в емульсіях відображені на рис. 4.8 і у *табл. 4.6,* з яких видно тенденцію зменшення розміру частинок емульсій на 0,61-8,00 нм при нагріванні, що, вірогідно, обумовлено зменшенням поверхневого натягу жиру. Виняток становить нагрівання 25 %-вої емульсії Sulphirol EG 60, яке викликало агрегацію частинок, що виявилося у збільшення розміру останніх на 10,2 %.

Результати впливу режиму охолодження емульсій на розмір частинок не такі однозначні, оскільки у деяких випадках має місце підвищення, у деяких − зменшення даного показника. Привертають увагу 25 %-ві емульсії Sulphirol EG 60 та Synthol LC, показники розміру частинок яких в режимі охолодження вищі відповідно у 3-85-4,39 та 1,46-1,59 раза від показника за такої температури в режимі нагрівання.

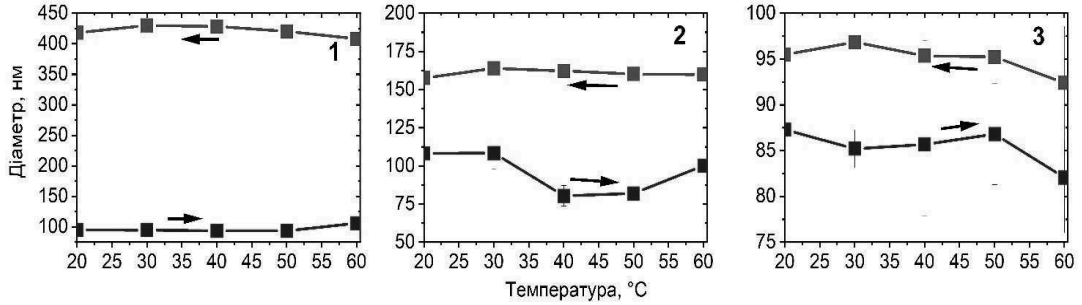
Вплив режиму нагрівання/охолодження на розподіл частинок в об'ємі емульсії менш вагомий: різниця індексу полідисперсності для вихідних та нагрітих до 60 °С або охолоджених до 20 °С емульсій знаходиться в межах 0,01-0,08 абс. од., за винятком 25 %-вої емульсії Sulphirol C. Високий (0,916) індекс полідисперсності даної емульсії при кімнатній температурі, тобто ще до нагрівання, вказує на значну неоднорідність системи. яка зменшується після нагрівання до 60 °С в 1,33 раза.



а
б

Рис. 4.8. **Зміна розміру частинок:** *а* - 5 %-вих емульсій та *б* - 25 %-вих емульсій модифікованих жирів в режимі нагрівання/охолодження:
1 - Sulphirol EG60; 2 - Sulphirol C; 3 - Synthol LC [35]

При охолодженні зразка зазначеної емульсії до 20 °С спостерігається збільшення розміру частинок за рахунок злиття з



частинками меншого розміру. Одержані результати можна пояснити фазовими перетвореннями, які відбуваються або, навпаки, не мають місця у досліджуваних системах, що, в цілому, і позначається на їх властивостях.

Таблиця 4.6

Характеристика емульсій в режимі нагрівання/охолодження

Вид жиру	С*, %	Середній діаметр, нм	Індекс полідис-персності	Середній діаметр, нм	Індекс полідис-персності
		Режим нагрівання		Режим охолодження	
		20 °С		**60 °С**	
Sulphirol EG 60	5,0	51,23±0,162	0,121±0,008	50,40±0,096	0,124±0,003
Synthol LC		34,69±0,214	0,403±0,008	36,15±4,153	0,262±0,120

Продовження таблиці 4.6

Sulphirol C		51,49±0,270	0,225±0,006	51,25±0,220	0,217±0,001
Sulphirol EG 60	25,0	95,10±1,865	0,418±0,055	408,2±3,367	0,196±0,012
Synthol LC		108,2±3,016	0,607±0,028	159,7±8,589	0,579±0,046
Sulphirol C		83,30±2,662	0,916±0,039	92,38±6,197	0,673±0,129
		60 °C		**20 °C**	
Sulphirol EG 60	5,0	50,62±0,157	0,112±0,008	51,64±0,208	0,118±0,008
Synthol LC		32,94±0,150	0,355±0,004	33,79±0,246	0,363±0,011
Sulphirol C		50,87±0,240	0,215±0,004	51,63±0,329	0,225±0,007
Sulphirol EG 60	25,0	105,90±5,303	0,343±0,050	417,9±6,049	0,176±0,020
Synthol LC		100,2±3,736	0,551±0,029	157,5±1,200	0,622±0,009
Sulphirol C		82,05±6,015	0,687±0,152	95,47±1,746	0,600±0,029

*С- концентрація жирової емульсії, %.

4.3 Спектроскопічні дослідження будови модифікованих жирів

Для прогнозування впливу аналізованих жирів на перебіг технологічного процесу та властивості дерми важливо мати більш повне уявлення про хімічну природу цих реагентів та особливості взаємодії у системі «колаген-жирувальний матеріал». Ефективним аналітичним інструментом для визначення функціональних груп та характеру хімічних зв'язків в аналізованій речовині та системі «колаген-хімічний реагент» вважається інфрачервона (ІЧ) спектроскопія.

З урахуванням викладеного поставлено завдання провести спектроскопічні (а саме ІЧ-спектроскопічні) дослідження особливостей будови, хімічної природи та взаємодії з колагеном нових модифікованих жирів, що дозволить передбачити їх поведінку, а, отже, і доцільність використання у рідинному оздобленні шкіри у напряму покращення її споживчих характеристик [36]. Експеримент проводили на приладі Spectrum BX Perkin Elmer (США) в діапазоні частот 400–4000 $см^{-1}$. Методика дослідження наведена у Розділі 2.

Інтерпретацію спектрів виконували за допомогою першоджерел, присвячених ідентичним ІЧ-спектроскопічним дослідженням [37-39].

З хімічної точки зору жири являють собою гліцериди у вигляді суміші ефірів довголанцюгових карбонових (або жирних) кислот із 12-18 атомів вуглецю в молекулі та гліцерину. Молекули жирів можуть містити залишки різних карбонових кислот. Залежно від наявності множинних зв'язків у структурі кислот розпізнають насичені та ненасичені жири. На практиці з метою покращення властивостей жирів їх модифікують шляхом введення в структуру додаткових функціональних груп (сірко-, хлорвмісних і та ін.).

Експериментальні ІЧ-спектри зразків аналізованих жирів показано на *рис. 4.9,* а їх інтерпретацію та відносну оптичну густину *Di/Do* приведено у *табл. 4.7*. З наведених даних видно спектральні відмінності досліджуваних матеріалів, що виявляються у варіюванні інтенсивності, формі та розширенні (звуженні) смуг.

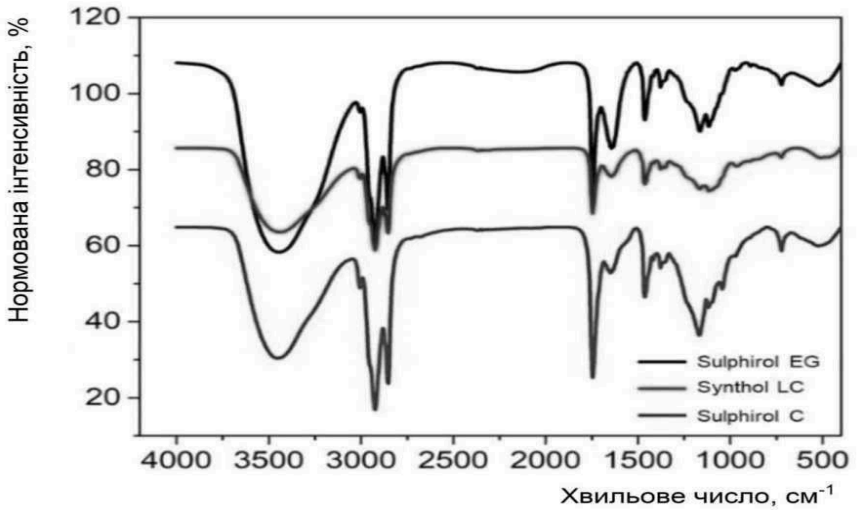


Рис. 4.9. **Графічне представлення ІЧ-спектрів модифікованих жирів**

Незалежно від виду жирувального матеріалу основні види коливань функціональних угруповань локалізовані у певних, дуже вузьких інтервалах електромагнітного спектра, де спостерігаються такі смуги:

- сильна уширена смуга при частоті 3440–3456 $см^{-1}$, яка відповідає асиметричним валентним коливанням групи ОН;
- смуга в області 3006–3008 і 1644 $см^{-1}$, яку можна ототожнювати з валентними коливаннями подвійного зв'язку;
- ряд смуг в області 2854–2924 та 1464 $см^{-1}$ демонструють наявність групи CH_2, що підтверджує присутність у зразках жиру фрагментів вищих аліфатичних кислот;
- вузька інтенсивна смуга при частоті 1746 $см^{-1}$може належати валентним коливанням карбонільних груп С=О залишків жирних кислот у структурі тригліцеридів;

Таблиця 4.7

Інтерпретація та відносна оптична щільність ІЧ-спектрів модифікованих жирів [36]

Частота ν, $см^{-1}$ *	Інтерпретація (природа груп та сполук)	*Di/Do* / ν		
		Sulphirol EG 60	Sulphirol C	Synthol LC
1	*2*	*3*	*4*	*5*
722 сл.	валентні коливання групи C-S	1,26 722	1,19 722	1,83 722
3006–3008 срд.	валентні коливання групи CH при подвійному зв'язку =CH	0,04 3008	0,07 3008	0,09 3006
2854–2924 с.	валентні коливання CH в групі CH_2 жирних кислот; валентні коливання групи CH_2	2,49 2924	5,01 2924	4,31 2924
		1,00 2854	1,00 2854	1,00 2854
1746 с.	валентні коливання карбонільних груп C=O залишків жирних кислот у структурі тригліцеридів	15,48 1746	16,48 1746	24,75 1746
1644 с.	валентні коливання =CH-угруповань	6,75 1644	3,31 1644	1,73 1644
1464 срд.	наявність групи CH_2, що підтверджує наявність фрагментів вищих аліфатичних кислот	5,17 1464	6,56 1464	5,71 1464
1378 сл.	деформаційні коливання зв'язку - CH центрального атома гліцеринового фрагмента в жирах; деформаційні коливання групи CH_3 алканів	1,00 1378	1,00 1378	1,00 1378
1354 сл.	деформаційні коливання групи OH спиртів, кислот	0,26 1354	0,66 1354	0,35 1354
1238 с.	валентні коливання зв'язку P=O	–	–	1,14 1238
1234–1236 срд.	валентні коливання групи CO в спиртах	0,48 1234	0,89 1236	–
1164–1168 с.	валентні коливання зв'язку -CO- у ефірів вищих карбонових кислот	2,61 1164	1,51 1166	5,38 1168
1114–1118 с.	деформаційні коливання групи CH жирних кислот	1,94 1114	2,19 1116	1,49 1118
1044 с., сл.	валентні коливання аніона SO_3^{2-}	0,34 1044	–	1,63 1044
968–974 сл.	згинальні коливання групи	0,28	0,82	0,49

	CH в ізольованих транс-алкенах	974	968	974

Продовження таблиці 4.7

1	*2*	*3*	*4*	*5*
722 сл.	валентні коливання групи C-S	1,26 722	1,19 722	1,83 722
524 сл., уш.	валентні коливання групи SO_3	1,63 516	0,58 515	1,36 524
466 срд., уш.	валентні коливання групи SO_3	–	0,53 466	–

*с. – сильні, уш. – уширені, срд. – середні, сл. − слабкі.

- смуга при частоті 1378 $см^{-1}$ характеризує деформаційні коливання зв'язку -CH- центрального атома гліцеринового фрагмента, деформаційні коливання групи CH_3 алканів;

- смуга при частоті 1354 $см^{-1}$ обумовлена деформаційними коливаннями OH-групи спиртів, кислот;

- смуга при 1234–1236 $см^{-1}$ відповідає валентним коливанням CO спиртів;

- смуга при 1164–1168 $см^{-1}$ викликана валентними коливаннями зв'язку -CO-, що притаманно ефірам вищих карбонових кислот;

- смуга 1114–1118 $см^{-1}$ характеризує деформаційні коливання груп CH жирних кислот;

- ряд смуг в області 1044 та 466–722 $см^{-1}$ можна пояснити валентними коливаннями сірковмісних груп C-S та SO_3.

Поява в спектрі жирувального матеріалу Synthol LC доволі сильної смуги при 1238 $см^{-1}$ обумовлена, скоріш за все, валентними коливаннями зв'язку P=O, оскільки цей матеріал є лецитиновою сумішшю. Під терміном «лецитини» розуміють групу амфіфільних жироподібних речовин (залучають як воду, так і жирні речовини, і тому є як гідрофільними, так і ліпофільними), що представляють собою суміш *фосфоліпідів* (65–75 %) з тригліцеридами і невеличкою кількістю інших речовин. Лецитини широко використовуються у харчовій, косметичній і легкій промисловості, оскільки є природними емульгаторами. Комерційний лецитин отримують переважно із соєвої олії, проте, є дослідження з використання у якості сировини фосфатидів соняшникової олії [40–42]. Викладене вище дозволило зробити висновки про те, що через наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків досліджувані жирувальні матеріали мають поліфункціональну природу, а це вже є підставою для передбачення їх здатності до взаємодії з колагеном під час оброблення шкіри. Важливість підтвердження такого передбачення можна пояснити наступними аргументами. Під час експлуатації шкіряних виробів змінювання властивостей шкіри може призвести до погіршення якості виробів через перерозподіл введених в дерму речовин або видалення їх з неї. Згадане стосується і матеріалів, призначених для рідинного оздоблення, насамперед, процесів наповнювання та жирування. Перерозподіл або вимивання згаданих хімічних матеріалів може значно погіршити такі важливі характеристики шкіри як рівномірність наповнення структури, міцність, пружно-пластичні та

гігієнічні властивості, формостійкість тощо [43].

4.4 Спектроскопічні дослідження системи «желатин-модифікований жир»

Результати порівняння спектрів вихідного хромованого желатину (рис. 4.10*, крива 1*) та хромованого желатину, обробленого певним модифікованим жиром, наприклад, Sulphirol EG 60 **(**рис. 4.10*, крива 2*), а також відносної оптичної щільності характеристичних смуг поглинання (*табл. 4.8*) [36] свідчать про певні перетворення у структурі желатину внаслідок оброблення модифікованим жиром. Це виявляється у зміні характеру кривих та інтенсивності поглинання світла, отже, і відносної оптичної щільності окремих спектральних смуг.

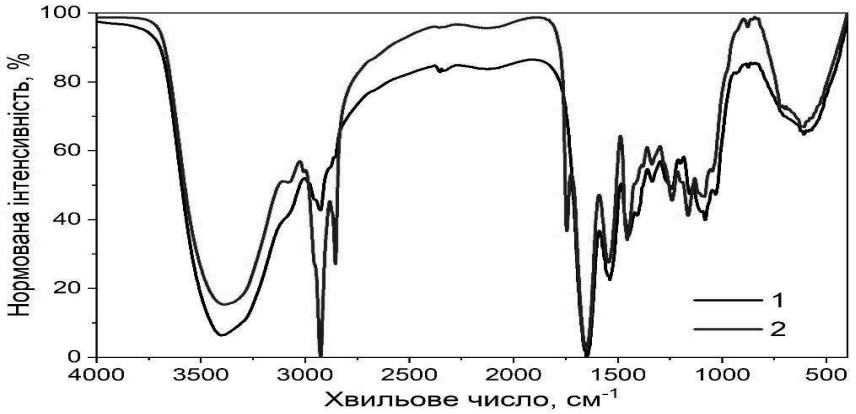


Рис. 4.10. **Вихідні ІЧ-спектри хромованого желатину до** *(1)* **та після оброблення Sulphirol EG 60** *(2)*

Підвищення показника *Z* (понад 1) у разі зменшення показника відносної оптичної щільності після оброблення желатину жирувальними матеріалами (*табл. 4.8*) можна пояснити взаємодією білка з цими матеріалами з утворенням різних (водневих, електровалентних, ковалентних і та ін.) нових зв'язків. Під час введення в желатин модифікованих жирів через часткове руйнування водневих та інших видів зв'язків у структурі желатину можна передбачити формування нових типів асоціацій: аміно-, іміно- та амідні групи желатину та сірко- та фосфовмісні групи жиру. На це вказує величина показника *Z* (не менше 1,25) в області частот близько 3400, 1650, 1540, 1240 та 1160 $см^{-1}$. Але якщо використання сульфітованого жиру Sulphirol EG 60 смугу при 1652 $см^{-1}$ ототожнювати з валентними коливаннями карбонільної групи C=O альдегідів, то не виключається механізм нуклеофільного приєднання − утворення хімічного зв'язку між електрофільним атомом вуглецю карбонільної групи та іншим, невуглецевим атомом S-нуклеофілу у складі сульфіт- або гідросульфіт-іону жиру [38].

Про можливу взаємодію модифікованих жирів (наприклад, їх

складових у вигляді карбонових кислот) з ОН-групами желатину свідчить зміна відносної оптичної щільності в області частот 1408, 1082, 1052, 1031 $см^{-1}$, і, не виключено, близько 3400 $см^{-1}$ (показник *Z* знаходиться на рівні 1,23–1,53).

Таблиця 4.8

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах хромованого желатину до та після оброблення жирувальними матеріалами [36

Інтерпретація (природа груп та сполук) *	Експериментальні дані *Di/Do* / ν				Зміна відносної оптичної щільності *Z*		
	Хромований желатин	Хромований желатин + Sulphirol EG 60	Хромований желатин + Sulphirol C	Хромований желатин + Synthol LC	Хромований желатин + Sulphirol EG 60	Хромований желатин + Sulphirol C	Хромований желатин + Synthol LC
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
3330-3400 с. Амід А (υ NH); іміни (υ C=N), що перекриваються між- та внутрішньомолекулярними водневими зв'язками бічних ланцюгів; 3200-3500 с., уш. υ ОН спиртів (зв'язан.); 3400-3500 с. υ NH_2 амінів первин.	48,74 / 3402	35,51 / 3408	26,0 / 3392	17,0 / 3424	1,37	1,87	2,87
3020-3100 сл. υ СН алкенів	0,64 / 3074	0,65 / 3086	0,78 / 3080	0,74 / 3078	0,98	0,82	0,86
3000-3100 сл. υ СН алкенів	–	–	–	0,25 / 2966	–	–	+
2915-2940 с. $υ_{ac}$ CH_2 алканів	0,99 / 2926	0,99 / 2928	1,00 / 2926	0,99 / 2926	1,00	0,99	1,00
2854 срд. υ СН алканів	–	–	0,13 / 2854	–	–	+	–
1650-1850 с. υ C=O карбонільних сполук	–	–	7,14 / 1746	–	–	+	–
ЗАГАЛ *Z* :					9,97	6,50	10,13

* υ – валентні, υac – валентні асиметричні, δ – деформаційні коливання;

** «+» – поява нової смуги; «–» – відсутність взаємодії або появи смуги.

При збільшенні інтенсивності смуг на спектрограмах желатину після оброблення модифікованими жирувальними матеріалами зменшення показника *Z* (менше 1) можна пояснити руйнуванням існуючих зв'язків без утворення нових та/або проявом коливання певних угруповань цих реагентів. Наприклад, валентними коливаннями груп CH, CH_2 алкенів та алканів в області ~ 3080, 2920 $см^{-1}$ або деформаційними коливаннями групи CH_2 алканів при частоті 1450 $см^{-1}$.

Появу смуги при частоті 2966 $см^{-1}$для жирувального матеріалу Synthol LC або при 2854 та 1746 $см^{-1}$ для Sulphirol C можна розцінювати як прояв валентних коливань груп CH, CH_2 алканів або валентних коливань карбонільної групи C=O залишків жирних кислот у структурі тригліцеридів.

Таким чином, за результатами спектроскопічних досліджень системи «желатин-модифікований жир» встановлено: досліджувані жирувальні матеріали здатні взаємодіяти з желатином, при цьому з боку желатину найбільшу участь у цій взаємодії беруть азотовмісні (амінні, імінні, амідні), меншою мірою − кисневмісні (гідроксильні та карбонільні) групи; з боку жирів задіяні сірко- та фосфовмісні групи. В цілому за підсумковим показником *Z* модифіковані жири Sulphirol EG 60 та Synthol LC в 1,5–1,6 раза активніші від модифікованого жиру Sulphirol C.

Висновки до розділу 4

Досліджено особливості будови, фізичні, хімічні та колоїдно-хімічні властивості сучасних модифікованих жирів з метою встановлення доцільності їх застосування у технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Проведено оцінювання властивостей 5 %-вих водних емульсій нової серії модифікованих жирувальних засобів натурального і синтетичного походження шляхом визначення часу їх життя та відношення до дії електролітів. Встановлено, що: *а)* всі задіяні у роботі модифіковані жири здатні утворювати гомогенні емульсії типу «масло/вода», стійкі у часі в діапазоні pH = 7-8,5, це вказує на можливість їх використання для оброблення шкіряного напівфабрикату, насамперед, для рідинного оздоблення; *б)* додавання ПАР у кількості 2,0 % від маси жиру та коригування pH водним розчином аміаку підвищує час життя емульсій на третину; *в)* для запобігання руйнування емульсій недоцільно їх сумісне використання з оцтовою та соляною кислотами, а також із дубильними сполуками хрому на стадії переддубильно-дубильних та післядубильних процесів; *г)* використання оцтової кислоти можливе, як це і передбачено діючими методиками, наприкінці процесу жирування, коли розшарування емульсії жирів бажане, оскільки сприяє досягненню бажаного технологічного ефекту.

За результатами лазерно-кореляційної спектроскопії отримано інформацію про дисперсність, дзета-потенціал і характер розподілу частинок емульсій модифікованих жирів при кімнатній температурі, а також про зміну розміру та характер розподілу частинок у режимі нагрівання/охолодження в діапазоні температури 20-60°С/60-20°С.

Встановлено, що за звичайних умов, при кімнатній (20 °С) температурі %-ві емульсії модифікованих жирів мають аніонний, полімодальний (крім Sulphirol EG 60) характер. Усі емульсії досить стійкі (дзета-потенціал на рівні -26,5…-46,6 mv) та високодисперсні (середній діаметр частинок у межах 34,69-108,2 нм). Це дозволяє зробити припущення, що емульсії з такими характеристиками здатні проникати крізь пори дерми вглиб колагенової матриці, і, досягаючи елементів надмолекулярної структури, адсорбуватися та фіксуватися на їх поверхні завдяки наявності функціональних груп. Підвищення концентрації емульсій з 5 % до 25 % сприяє укрупненню частинок, формуванню більш полідисперсного характеру їх розподілу та зниженню дзета-потенціалу, що, однак, не повинно негативно позначатися на технологічних можливостях цих матеріалів, кожен з яких має свої особливості.

Встановлено вплив температурного режиму на властивості жирових емульсій, його залежність від їх концентрації та виду модифікованого жиру. Так, в режимі «нагрівання/охолодження» в діапазоні (20-60 °С/60-20 °С) виявлено флуктуацію (нестабільність) розміру крапель емульсії Sulphirol C, яка обумовлена їх коалесценцією (злиттям) або осадженням з

утворенням більш крупних крапель. Таке ж явище має місце при визначенні поверхневого натягу. За звичайних умов поверхневий натяг 25 %-вих емульсій всіх модифікованих жирів знаходиться на одному рівні, тобто всі досліджувані жири володіють фактично однаковою змочувальною здатністю. З підвищенням температури до 45 °С поверхневий натяг зменшується, але виявлена при цьому зміна розміру крапель емульсії Sulphirol C викликає сумніви щодо її стану при жируванні хромових шкір, який зазвичай проводять при високій (45-60 °С) температурі. У той же час, на підставі одержаних даних можна передбачити, що зменшення поверхневого натягу емульсій Sulphirol EG 60 та Synthol LC при підвищеній температури сприятиме їх розтіканню по поверхні шкіри та проникненню жиру в пори різного розміру без порушення стійкості емульсії на початку процесу жирування.

Для формування уявлення про хімічну природу модифікованих жирів та особливостей їх взаємодії з колагеном проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження жирів і плівок хромованого желатину, як моделі колагену, після оброблення цими матеріалами.

Результати дослідження свідчать про те, що через наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків аналізовані жирувальні матеріали мають поліфункціональну природу і здатні взаємодіяти з желатином з утворенням у його структурі різних (водневих, електровалентних, ковалентних і т.і.) зв'язків. Найбільшу участь у взаємодії із сірко- та фосфовмісними групами жирів беруть азотовмісні (амінні, імінні, амідні) групи желатину, меншою мірою − його кисневмісні (гідроксильні та карбонільні) групи. За зміною відносної оптичної щільності хромованого желатину після оброблення жирами більша активність притаманна сульфітованому препарату Sulphirol EG 60 та сульфованому лецитинвмісному препарату Synthol LC у порівнянні з препаратом Sulphirol C, синтезованим на основі окиснених і сульфітованих жирів морських риб.

Виявлена здатність модифікованих жирів взаємодіяти з желатином, отже, і з колагеном, сприятиме попередженню перерозподілу жиру в дермі, що позитивно позначиться на стабільності її структури та властивостей на подальших стадіях життєвого циклу шкіри.

Список використаної літератури до розділу 4

1. Заєць А., Андреєва О. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки.* 2023. № 4(323). С. 131–138. DOI: https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-138
2. Nkwor A. N., Ukoha P. O. Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. *Heliyon*. 2020. Vol. 6, Iss. 1. e03009.. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03009
3. Jankauskaitė V., Jiyembetova I., Gulbinienė A., Širvaitytė J., Beleška K., Urbelis V. Comparable Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. I. Influence of Retanning and Fatliqouring Agents on Leatther Structure and Properties. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2012. Vol. 18, No. 2. P. 150–158. DOI: https://doi.org/10.5755/j01.ms.18.2.1918
4. Ma J., Gao J., Wang H., Lyu B., Gao D. Dissymmetry Gemini Sulfosuccinate Surfactant from Vegetable Oil: A Kind of Environmentally Friendly Fatliquoring Agent in the Leather Industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5, Iss. 11. P. 10693–10701. DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02662
5. Wei C., Wang X., Wang W., Sun S., Liu X. Bifunctional amphoteric polymer-based ecological integrated retanning/fatliquoring agents for leather manufacturing: Simplifying processes and reducing pollution. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 369. Art. 133229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133229
6. O'Brien R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. 3rd ed. London ; New York : CRC Press, 2008. 764 p.
7. Pervez M. K., Ahmed F., Mahboob J., Dewani R., Nawaz H. R., Zeeshan M., Ayaz T. Synthesis of biological based anionic fatliquor and its application on leather. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2015. Vol. 110, No. 10. P. 326–331.
8. Kamely N. "Fatliquors" for leathers: an application of microemulsion - a review. *Polymer Bulletin*. 2022. Vol. 79. P. 1977–2002. DOI: https://doi.org/10.1007/s00289-021-03579-z
9. Covington A. D., Wise W. Tanning Chemistry: The Science of Leather. 2nd Ed. London : Royal Society of Chemistry, 2019. 733 p.
10. Alam S., Siddiq A. M., Baskar G. The Physicochemical and Surface Properties Studies of Some Commercial Fatliquors. *Materials Focus.* 2016. Vol. 5, No. 2. P. 100–105.
11. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 285 с.
12. Мокроусова О. Р., Качан Р. В., Козарь О. П. Сучасні аспекти післядубильних процесів виробництва шкіри. Технології та дизайн. 2013. № 4. С. 1–12.

13. Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Лисенко Н. В. Підвищення водостійкості шкіри хромового дублення алкен-малеїновою композицією. *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2014. № 4(6). С. 62–66.
14. Первая Н. В., Андреєва О. А., Ніконова А. В., Сорока Ю. Ф., Лагодна К. М. Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей препаратів для жирування шкіряного напівфабрикату. *Легка промисловість. Індустрія моди*. 2018. № 3. С. 36–43.
15. Заєць А. В., Андреєва О. А. Дослідження сучасних модифікованих жирувальних матеріалів. *Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання* : колект. монографія / за ред.: В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2024. С. 290294.
16. Заєць А. В., Андреєва О. А. Дослідження стійкості емульсій модифікованих жирувальних матеріалів. *Progressive research in the modern world* : Proceedings of the 4th International scientific and practical conference, December 28–30, 2022. Boston, 2022. P. 212–219. URL: https://sciconf.com.ua/iv-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-progressive- researchin-the-modern-world-28-30-12-2022-boston-ssha-arhiv/ (date of access: 25.02.2024).
17. Żarłok J., Śmiechowski K., Mucha K., Tęcza A. Research on application of flax and soya oil for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 65. P. 583–589. DOI**:** https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.044
18. Affiang S. D, Ggamde G., Okolo V. N., Olabode V., Jekada J. Z. Synthesis of sulphated-fatliquor from neem (Azadirachta indica) seed oil for leather tannage. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. 2018. Vol. 7, Iss. 4. P. 215–221. URL: https://www.ajer.org/papers/Vol-7-issue-4/ZC0704215221.pdf (date of access: 25.02.2024).
19. Андреєва О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблення шкір з використанням поліфункціональних сполук: дис…. д-ра техн. наук: 05.19.05 – Технологія шкури та хутра. – К. : КНУТД, 2005, 366 с.
20. Zhang Y., Liu C., Ma J., Zhang W., Fan Q., Ma Z. Relationship between the Structure of Modified Ricinoleic Acids via the Thiol–Ene Click Reaction and the Fogging Value of Fatliquored Leather. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10, Iss. 40. P. 13288–13300. DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02364
21. Технологія модифікованих жирів : навч. посіб. / Ф. Ф. Гладкий, В. К. Тимченко, І. М. Демидов та ін. 2-ге вид., переробл. Харків : Підручник НТУ «ХПІ», 2014. 202 с.
22. Kubelka Václav. Tuky, oleje a emulse v koželužství. Bratislava : SAV, 1954. 264 s.
23. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : підручник. Вид. 3-те. Вінниця : Нова книга, 2014. 495 с.
24. Староста В. І., Янчук О. М. Колоїдна хімія. Практикум : навч. посіб.

Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2014. 360 с.
25. Andreyeva O., Gryshchenko I. Natural Products Chemistry : Tutorial. Kyiv : Svit Uspichu, 2022. 496 s.
26. Agache P. Dermis Connective Tissue. *Agache's Measuring the Skin: Non-invasive Investigations, Physiology, Normal Constants* / eds.: P. Humbert, H. Maibach, F. Fanian, P. Agache. 2nd ed. Cham: Springer, 2017. P. 1–5. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-26594-0_164-1
27. Alsodany A., Alderawi K., Mraisel A. Comparative histological study of skin in Jenubi and its crossbreed cow. *The 1st International Scientific Conference on Pure Science (ISCPS2019)*, Qadisiyyah, 23–24 January 2019, Qadisiyyah, 2019. Vol. 1234. 012067.
28. Shenoy M., Abdul N. S., Qamar Z., Bahri B. M. A., Al Ghalayini K. Z. K., Kakti A. Collagen structure, synthesis, and its applications: A systematic review. *Cureus*. 2022. Vol. 14(5). E24856. DOI: https://doi.org/10.7759/cureus.24856
29. Grosan E. D., Butnariu M. The Complex Structure of Collagen in the Skin. *Dearmatology J Cosmetic Laser Therapy*. 2024. Vol. 3, Iss. 1. P. 01–04.
30. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993. 647 p.
31. Журавський В. А. Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ВІПОЛ, 1996. 744 с.
32. Reetz I., Kilikli A. Extended surfactants for leather. *"Benign by Design" Leather - The Future through Science and Technology*, XXXV IULTCS Congress, Dresden, June 25–28, 2019. Dresden, 2019. P. 1–11. URL:
https://slub.qucosa.de/api/qucosa%3A34192/attachment/ATT-0/ (date of access: 25.02.2024).
33. Chumpitaz L. D. A., Coutinho L. F., Meirelles A. J. A. Surface tension of fatty acids and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1999. Vol. 76, Iss. 3. P. 379–382. DOI: https://doi.org/10.1007/s11746-999-0245-6
34. Kamath S., Wulandewi A., Deeth H. Relationship between surface tension, free fatty acid concentration and foaming properties of milk. *Food Research International*. 2008. Vol. 41, Iss. 6. P. 623–629.
35. Zaiets A., Andreyeva O. Determination of rational parameters of liquid finishing of leather semi-finished product using acrylic polymer and modified fats. *Tekstilna industrija.* 2024. No. 3 (72). P. 11–20. DOI: 10.5937/tekstind2403011Z
36. Заєць А. В., Андреєва О. А. Спектроскопічні дослідження хімічної природи та взаємодії з колагеном модифікованих жирувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 1(18). С. 85–97. DOI: https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.1.9
37. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th ed. Chichester: Wiley, 2014. 464 p.
38. Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук : метод. рек. / уклад. Г. Л. Юсіна. Краматорськ : ДДМА, 2020. 102 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf (дата

звернення: 15.12.2024).

39. Чумак О. П., Березка Т. О., Мольченко С. М. Щодо отримання лецитину з фосфатидів соняшникової олії. *Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*. 2019. № 15. С. 14−19.
40. Kalyanaraman B., Kameswari K. S. B., Sudharsan N. M., Priyadharsini P., Rao J. Biodegradation of lecithin-based fatliquor: optimization of food to microbe's ratio and residence time. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108, No. 1. P. 1–10.
41. Андрійко Л. С., Малишева М. Л., Зарко В. І., Гунько В. М. Взаємодія лецитину з поверхнею високодисперсних оксидів. *Поверхность*. 2011. Вып. 3. С. 333–342.
42. Тесля О. П., Мокроусова О. Р., Ковтуненко О. В., Бехарський В. Й. ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії композиції еконат з колагеном хромованої дерми. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2009. № 6. С. 95–99.

Розділ 5

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ АКРИЛОВИМ ПОЛІМЕРОМ ТА МОДИФІКОВАНИМИ ЖИРАМИ

5.1 Дослідження можливості спільного використання акрилового полімеру та модифікованих жирів під час рідинного оздоблення

З урахуванням результатів попередніх досліджень на даному етапі роботи оцінювали технологічні можливості сумісного використання нової серії хімічних матеріалів у фарбувально-жирувальних процесах з метою розроблення ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби [1-2].

У якості об'єкта дослідження обрали процеси додублювання-наповнювання та жирування, предмета дослідження – параметри рідинного оздоблення та промислові хімічні матеріали, застосування яких впливатиме на формування структури та властивості дерми: матеріали нової серії у вигляді акрилового полімеру Syntan RS-540, модифікованих жирів Sulphirol EG 60, Synthol LC та Sulphirol C й поширені на практиці таніди квебрахо – органічний дубитель рослинного походження та Provol BA − відомий жирувальний засіб у вигляді суміші фосфоліпідів синтетичних жирів.

Технологічні можливості задіяних у роботі матеріалів оцінювали за їх впливом на перебіг технологічного процесу та властивості Красту − шкіри без покриття. Для цього виконали рідинне оздоблення струганого напівфабрикату Вет блу з півшкурка.

Експеримент проводили за відомою методикою [3] у лабораторних умовах на пристрої, який забезпечує температурний режим та механічний вплив на напівфабрикат шляхом постійного перемішування, у послідовності: промивання - нейтралізація - промивання - додублювання-наповнювання - жирування.

Для виключення впливу топографічних ділянок групи комплектували за методом асиметричної бахроми [4]. Оброблення *дослідних груп 1-3* відрізнялось від *контрольної групи 4* видом та витратою хімічних матеріалів (*табл. 5.1*): для додублювання-наповнювання зразків дослідних груп застосували акриловий полімер Syntan RS-540, контрольної групи – таніди квебрахо; під час жирування задіяли відповідно модифіковані жири та Provol BA.

Під час оброблення напівфабрикату усіх груп ніяких відхилень не спостерігалось. Ступінь відпрацювання робочих розчинів був високий, одержані зразки Красту були незамащеними, з чистою лицьовою

поверхнею. При цьому дослідні зразки відрізнялись більш приємним грифом і шовковистістю лицьової поверхні.

Таблиця 5.1

Умови оброблення напівфабрикату *

Група	Додублювання- наповнювання		Жирування	
	матеріал	витрата, %*	матеріал	витрата,%**
1	Syntan RS 540	2,0	Sulphirol EG 60	10,0
2	Syntan RS 540	2,0	Synthol LC	10,0
3	Syntan RS 540	2,0	Sulphirol C	10,0
4	Таніди квебрахо	4,0	Provol BA	10,0

* витрата матеріалів від маси напівфабрикату у перерахунку на сухий залишок полімеру, активність дубильних речовин та жирів;
** витрата матеріалів від маси напівфабрикату.

Показники Красту після сушіння та витягування наведено у *табл. 5.2*, з якої видно, що зразки дослідних груп за своїми властивостями не поступаються зразкам контрольної групи, а у деяких випадках і перевершують їх. Так, має місце підвищення вмісту незв'язаного жиру (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками) на 11,4-37,1 %, межі міцності при розтягу на 7,7-20,0 %, подовження при напруженні 10 МПа на 13,2-21,2 %. І якщо у контрольних зразках спостерігається різниця між міцністю шкіри в цілому (при розриві) та міцністю її лицьового шару у 6,2 %, то у дослідних зразках вона відсутня. Це може свідчити про більш рівномірний розподіл матеріалів у структурі дослідних шкір.

Таблиця 5.2

Результати хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань Красту

Назва показника	Значення			
	група 1	група 2	група 3	група 4
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Масова частка*, %: - речовини, що екстрагуються органічними розчинниками	4,2	4,8	3,9	3,5
- оксид хрому	4,6	4,4	4,5	4,3
Межа міцності при розтягу *σр*, 10 МПа	1,56	1,40	1,48	1,30

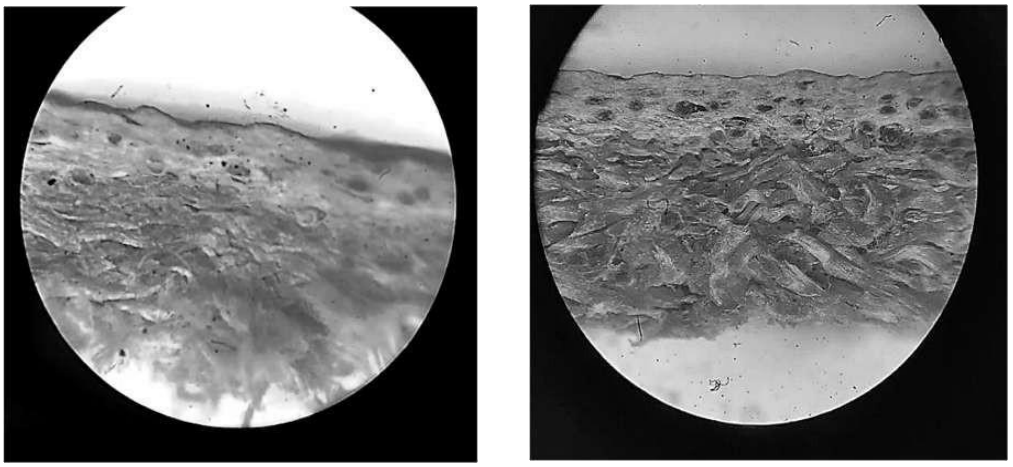
Навантаження при появі тріщин лицьового шару *σл*, 10 МПа	1,56	1,40	1,48	1,22

Продовження таблиці 5.2

1	*2*	*3*	*4*	*5*
$\Delta = 100 \cdot [(\sigma р - \sigma л) / \sigma р]$, %	–	–	–	6,15
Подовження при напруженні 10 МПа, %	34,9	32,9	32,6	28,8
Товщина, мм	1,05	1,09	1,04	1,08
Вагове намокання 2 год, %	124,1	117,0	101,6	114,8
Температура зварювання, °С	110	111	109	106
Коефіцієнт рівномірності розподілу вмісту жиру по шарах дерми *Кж*, %	66,4	69,2	68,9	61,7

[x] у перерахунку на абсолютно суху речовин

Останнє цілком корелює з результатами розподілу жиру по окремих шарах дерми (коефіцієнт рівномірності *Кж*, *табл. 5.2*) та мікроскопічних досліджень шкіри: так, на рис. 5.1 видно більш рівномірне та інтенсивне зафарбування перерізу зразка *дослідної групи 2* Суданом III з гематоксиліном, яке застосовується для виявлення жиру, порівняно зі зразком *контрольної групи 4*.



а ***б***

Рис. 5.1. **Мікрофотографії зрізів Красту (х14):** *а* – дослідна група 2 (Syntan RS 540 + Synthol LC); *б* – контрольна група 4 (квебрахо + Provol BA)

Таким чином, гарні пружно-пластичні властивості, відсутність різниці між міцністю дослідних шкір в цілому та їх лицьового шару, результати мікроскопічного і стратиграфічного (пошарового) аналізу вмісту жиру вказують на більш рівномірний розподіл матеріалів у структурі дерми при заміні танідів квебрахо на акриловий полімер та відомого жирувального засобу Provol BA на модифіковані жири. Це дозволяє прогнозувати підвищення виходу по площі, тобто більш раціональне використання дефіцитної шкіряної сировини у разі використання сучасних хімічних матеріалів.

Слід зазначити, що індивідуальне використання кожного із нових застосованих жирів має свої переваги. Так, порівняно з іншими жирувальними засобами Sulphirol EG 60 забезпечує дещо вищі показники фізико-механічних випробувань, проте, інші два засоби (Synthol LC та Sulphirol C) надають шкірі більш приємний гриф (що виявляється у більшій шовковисті та ніжності її мережівки), а також більш рівномірний розподіл жиру по шарах дерми.

За відношенням до дії води дослідні зразки шкіри дещо поступаються контрольним, що можна пояснити гідрофільністю застосованих матеріалів. Проте, із попереднього досвіду роботи з акрилатами встановлено позитивний вплив заключного оздоблення на усунення цього недоліку [5], що й було підтверджено у подальших експериментальних дослідженнях (*підрозділ 5.3*).

Таким чином, можна констатувати можливість спільного застосування акрилового полімеру та модифікованих жирів у рідинному оздобленні шкіряного напівфабрикату: полімеру під час додублювання-наповнювання та модифікованих жирів під час жирування. Разом з тим, прослідковується додаткова можливість посилення ефективності їх дії, наприклад, сумісне використання акрилового полімеру з рослинним наповнювачем при зменшеній витраті останнього та/або сумісне застосування декількох модифікованих жирів дозволить врахувати переваги кожного з них у сумарному поліпшенні показників споживчих, експлуатаційних властивостей та органолептичного оцінювання якості шкіри. Фізико-хімічні процеси рідинного оздоблення проводяться при постійному обертанні апаратури, після їх завершення шкіри обробляють за традиційною схемою: віджимання - пролежування - сушіння-зволожування - витягування (розведення) - заключне оздоблення.

На основі одержаної інформації про будову, властивості та технологічні можливості полімерних сполук і модифікованих жирів, результатів пошукових досліджень була розроблена *технологічна карта рідинного оздоблення Вет блу* – напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (рис. 5.2). Доцільність та послідовність включення до технологічної карти зазначених фізико-хімічних процесів обумовлено наступними міркуваннями. Таке оброблення підвищує позитивний заряд дерми, сприяючи більш повній сорбції та фіксації аніонних барвників і жирів. У

випадку проведення емульсійного жирування безпосередньо після дублення катіонними сполуками хрому жирувальні речовини будуть доволі швидко поглинатися дермою та відкладатися переважно у її поверхневих шарах. Тому після додублювання сполуками хрому передбачається нейтралізація лужними реагентами, це дозволяє знизити кислотність та позитивний заряд напівфабрикату для більш глибокої дифузії та рівномірного розподілу жиру в структурі дерми.

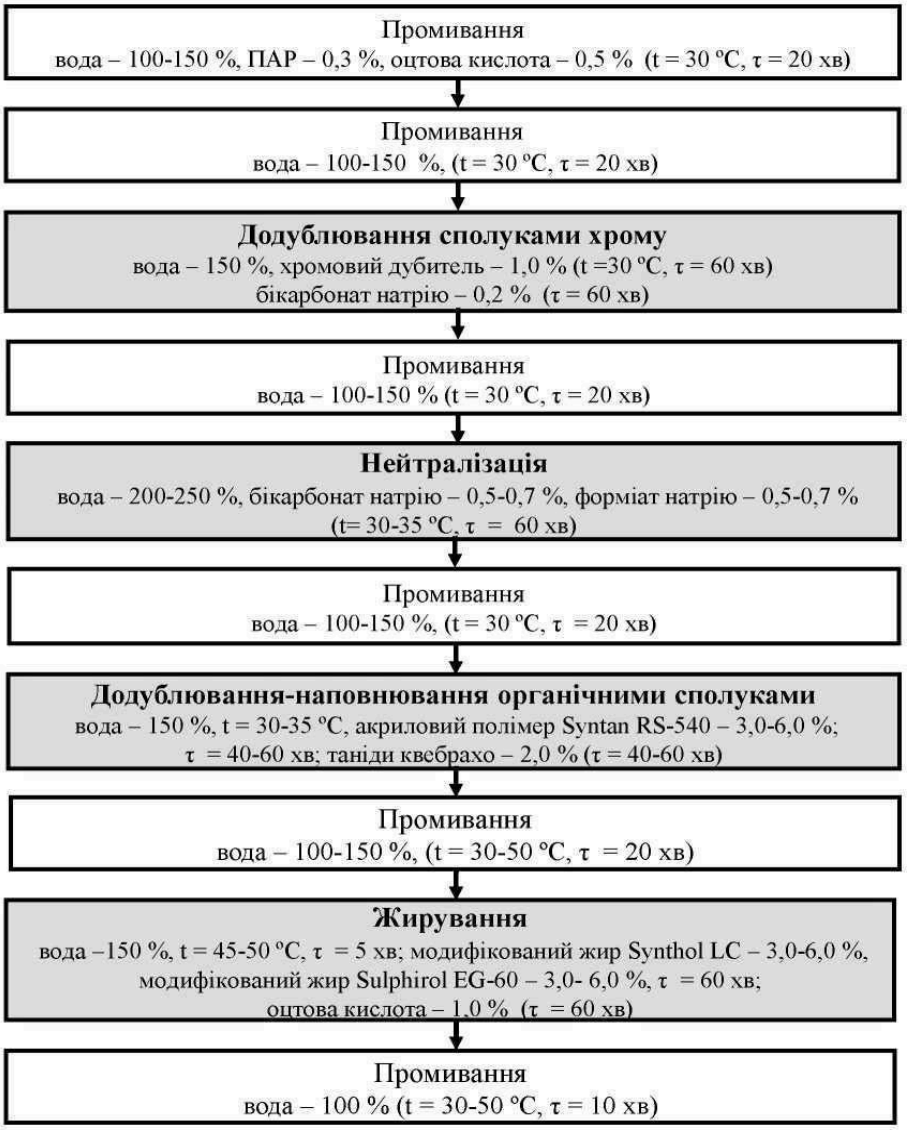


Рис. 5.2. **Технологічна карта рідинного оздоблення**

Традиційний спосіб додублювання-наповнювання органічними сполуками призначений, головним чином, для наповнювання пухких периферійних ділянок, ущільнення та підвищення міцності шкіри. Технологічною картою передбачається сумісне (комбіноване) додублювання-наповнювання рослинними дубителями та акриловим полімером при зменшенні витрати танідів квебрахо на 50 %.

Таке рішення сприятиме розв’язанню проблеми ресурсозбереження

та чистоти шкіряного виробництва, яка існує у разі використання синтанів, танідів і відомих поліакрилатів через ризик надходження до промислових стоків формальдегіду, зниження ефективності фарбувально-жирувальних процесів та якості шкір. Вибір *акрилового полімеру Syntan RS-540 для додублювання-наповнювання* обумовлений як його будовою та фізико-хімічними властивостями (аніонна природа, сумісність з колагеном та іншими хімічними реагентами для оброблення шкіри, пропорційність розмірів частинок розмірам структурних елементів дерми,), так і більшою активністю у взаємодії з колагеном, демонстрацією кращих результатів по показниках температури плавлення желатина, міцності, пружно-пластичних та анізотропії, фізико-хімічних властивостей шкіри порівняно з акриловим полімером Bioplen TM.

Проведення жирування відразу двома модифікованими жирами ґрунтується на їх синергетичній дії, здатності доповнювати один одного, рівномірно розташовуючись в структурі дерми з утворенням різноманітних зв’язків і забезпечуючи тим самим більш ефективне формування структури та споживчих властивостей шкіри. Вибір *модифікованих жирів Sulphirol EG 60 і Synthol LC для жирування* обумовлений не лише пропорційністю розмірів частинок емульсій розмірам структурних елементів дерми, більш активною взаємодією з колагеном, а і здатністю утворювати емульсії, стійкі при підвищеній температурі, тобто краще розтікатися по поверхні шкіри і проникати у різнорозмірні пори без ризику втрати стабільності на початку процесу жирування, з утворенням різноманітних зв’язків під час його проведення.

Жирові емульсії готують концентрацією 25 %, шляхом поступового додавання до наважки модифікованих жирів води (температура до 60 ºС), 2,0 % ПАР та 0,5 % 10 %-вого розчину гідроксиду амонію (у перерахунку від маси жиру) при постійному перемішуванні.

На основі викладеного подальші дослідження спрямовано на удосконалення технологічної карти шляхом встановлення більш раціональних параметрів і розроблення ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами.

5.2 Математичне моделювання процесу рідинного оздоблення з використанням акрилового полімеру та модифікованих жирів

Під час вдосконалення існуючих чи розроблення нових технологій постійно виникає потреба пошуку кращого варіанту з певного набору можливих рішень. Таке завдання суттєво ускладнюється через значну кількість параметрів, що характеризують технологічні процеси. Крім того, існує низка процесів, що потребують особливого підходу. До таких процесів належать рідинні фізико-хімічні процеси шкіряного виробництва, специфіка яких багато в чому обумовлена природним походженням сировини, складною архітектурою мікроструктури дерми та

її основного компонента – колагену [6].

Головною метою проведення сучасного експерименту є розроблення математичної моделі, яка адекватно описує процес і дозволяє у кінцевому результаті здійснювати його управління. На основі експериментальних даних було виконано планування експерименту з трьома факторами на двох рівнях (2^3 експериментів).

Для визначення впливу умов раціональних параметрів процесів рідинного оздоблення на властивості шкіри з усіх існуючих методів було обрано багатофакторний аналіз експериментальних даних для визначення найкращих параметрів рівнянь регресії, що дозволяє отримати об'єктивну у статистичному плані модель при незначній кількості дослідів за всіх можливих комбінацій рівнів незалежних змінних, кожна з яких примусово варіює на двох рівнях [7-9]. З цією метою застосували метод повного факторного експерименту типу 2^3, що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель, а у подальшому обрати найбільш прийнятний варіант оброблення. Враховуючи, що рідинне оздоблення з використанням акрилового полімеру під час додублювання-наповнювання та модифікованих жирів під час жируванням має вплив, насамперед, на такі чинники (показники) як вміст у шкірі речовин, що екстрагуються органічними розчинниками (у подальшому просто «вміст жиру»), подовження при напруженні 10 МПа та вихід по площі, спочатку застосували метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^3.

Схематично статистичну модель зазначених процесів рідинного оздоблення можна представити таким чином (рис. 5.3):

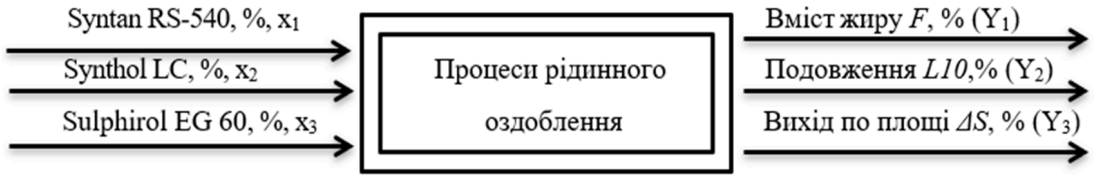


Рис. 5.3. **Статистична модель процесів рідинного оздоблення**

Таким чином, за вхідні дані (фактори) експерименту обрали параметри рідинного оздоблення:

x_1 – витрата акрилового полімеру Syntan RS-540, %;

x_2 – витрата Synthol LC, %;

x_3 – витрата модифікованого жиру Sulphirol EG 60, %.

Зазначені фактори та їх рівні наведено у *табл. 5.3*, матриця та умови експерименту – у *табл. 5.4.*

Оскільки між заданими факторами існують складні взаємозв'язки, їхній вплив на результативну ознаку є комплексним, а не просто сумою ізольованих впливів.

Для оцінювання міри впливу на досліджуваний результативний показник кожного із введених у модель факторів при фіксованому

положенні на середньому рівні інших факторів проводили трифакторний регресійний аналіз експериментальних даних. Функціональний зв'язок між факторами відсутній.

Таблиця 5.3

Фактори та їх рівні

Фактор		Рівень	
		нижній	Верхній
x_1	витрата Syntan RS-540, %	3,0	6,0
x_2	витрата Synthol LC, %	3,0	6,0
x_3	витрата Sulphirol EG 60, %	3,0	6,0

Таблиця 5.4

Матриця та умови експерименту

Група	x_1	x_2	x_2	Syntan RS-540, %	Synthol LC, %	Sulphirol EG 60, %
1	–	–	–	3,0	3,0	3,0
2	+	–	–	6,0	3,0	3,0
3	–	+	–	3,0	6,0	3,0
4	+	+	–	6,0	6,0	3,0
5	–	–	+	3,0	3,0	6,0
6	+	–	+	6,0	3,0	6,0
7	–	+	+	3,0	6,0	6,0
8	+	+	+	6,0	6,0	6,0

Рідинне оздоблення проводили у відповідності з розробленою технологічною картою (*підрозділ 5.1*). За функції відгуку (*табл. 5.5*) обрали такі показники рідинного оздоблення акриловим полімером та модифікованими жирами: Y_1 _ вміст жиру *F* (масова частка речовин, що екстрагуються органічними розчинниками), %; Y_2 – подовження при напруженні10 МПа *L10*, %; Y_3 – вихід по площі *ΔS* (щодо площі зразка до оброблення), %.

Таблиця 5.5

Функції відгуку

Група	Вміст жиру *F*, % *			Подовження при 10 МПа *L10*, %**			Вихід по площі *ΔS*, %		
	$y1_1$	$y1_2$	y1сер	$y2_1$	$y2_2$	y2сер	$y3_1$	$y3_2$	y3сер
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
1	4,56	4,88	4,72	44,5	47,5	46,0	104,0	106,0	105,0
2	4,50	4,70	4,60	42,0	43,0	42,5	104,7	105,9	105,3
3	4,42	4,20	4,31	42,0	44,0	43,0	105,9	104,7	105,3

Продовження таблиці 5.5

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
4	4,21	4,44	4,33	46,5	49,5	48,0	100,5	101,9	101,2
5	3,98	4,15	4,07	50,5	49,5	50,0	108,0	106,4	107,2
6	3,66	3,39	3,53	44,0	45,5	44,8	83,9	85,6	84,8
7	5,61	5,45	5,53	38,5	40,5	39,5	92,8	94,3	93,6
8	5,33	5,42	5,38	39,5	41,0	40,3	100,6	102,0	101,3

Після оброблення результатів експерименту (*табл. 5.5*) побудували математичні моделі у вигляді квадратичних трьохфакторних рівнянь 5.1-5.3, які в кодованих одиницях мають вигляд:

$$Y_1 = b_0 + bx_1^2 + b_2x_2^2 + b\,x^2 + \varepsilon \qquad (5.1)$$

$$Y_2 = b_0 + bx_1^2 + b_2x_2^2 + b\,x^2 + \varepsilon. \qquad (5.2)$$

$$Y_3 = b_0 + bx_1^2 + b_2x_2^2 + b\,x^2 + \varepsilon. \qquad (5.3)$$

де b_0 – вільний член, що визначає значення Y_1, Y_2 , Y_3 у разі, коли всі незалежні змінні X_i рівні 0; коефіцієнти b_1, b_2, b_3 показують, наскільки зміниться результативна ознака Y_1, Y_2, Y_3 при зміні на одиницю вимірювання кожного незалежного фактора x_1, x_2 та x_3; ε – випадкова змінна, що характеризує відхилення факторів x_1, x_2 та x_3 від лінії регресії (залишкова змінна), у нашому дослідженні математичне сподівання випадкового відхилення ε_i дорівнює 0 для всіх спостережень /M (ε_i) = 0.

Для проведення розрахунків було використано математичний пакет MathCad 15, що дозволило автоматизувати розрахунки, підвищити точність аналізу, візуалізувати результати, що значно покращує якість прийняття рішень у технологічному процесі рідинного оздоблення з використанням акрилового полімеру та модифікованих жирів.

Детальні розрахунки з визначення адекватності, відтворення та значущості одержаних рівнянь наведені у *Додатку В*.

Нижче наведені рівняння регресії, які описують вплив факторів (параметрів рідинного оздоблення) на функції відгуку (показники Красту – шкіри без покриття). Коефіцієнти при незалежних змінних вказують на силу впливу факторів. Так, чим більше чисельна величина коефіцієнта, тим більший вплив чинить фактор. Якщо коефіцієнт має знак плюс, то зі збільшенням значення фактора параметр оптимізації збільшується, а якщо мінус, то зменшується.

І. Вміст жиру (*F*, %):

$$Y_1 = 3{,}7217 - 0.00259x_1^2 + 0{,}03333x_2^2 + 0{,}00852x_3^{2.} \qquad (5.4)$$

З аналізу рівняння (5.4) випливає, що константа показує агрегований вплив інших (крім врахованих у моделі x_i) факторів на результат Y_1 (вміст жиру у шкірі) і означає, що показник Y_1 за відсутності x_i склав би 3,7217. Коефіцієнт b_1 показує, що зі збільшенням x_1 на 1 показник Y_1 знижується

на 0,00259. Коефіцієнт b_2 вказує, що зі збільшенням x_2 на 1 показник Y_1 збільшується на 0,03333. Коефіцієнт b_3 вказує, що зі збільшенням x_3 на 1 показник Y_1 збільшується на 0,00852.

З рівняння також видно, що за впливом на вихідний параметр Y_1 вхідні параметри можна розташувати у такій послідовності: витрата модифікованого жиру Synthol LC (x_2), витрата модифікованого жиру Sulphirol EG 60 (x_3), витрата акрилового полімеру Syntan RS-540 (x_1).

II. Подовження при 10 МПа (*L10*, %):

$$Y_2 = 48{,}0758 - 0.0294x_1^2 - 0{,}1076x_2^2 - 0{,}03722x_3^{2.} \quad (5.5)$$

З інтерпретації коефіцієнтів регресії робимо висновок, що константа оцінює агрегований вплив інших (крім врахованих у моделі x_i) факторів на результат Y_2 (подовження при напруженні 10 МПа) і означає, що показник Y_2 за відсутності x_i склав би 48,0758. Коефіцієнт b_1 показує, що зі збільшенням x_1 на 1 показник Y_2 знижується на 0,02944. Коефіцієнт b_2 показує, що зі збільшенням x_2 на 1 показник Y_2 знижується на 0,1076. Коефіцієнт b_3 вказує, що зі збільшенням x_3 на 1 показник Y_2 знижується на 0,03722.

За впливом на вихідний параметр Y_2 вхідні параметри можна розташувати у такій послідовності: витрата модифікованого жиру Synthol LC (x_2), витрата модифікованого жиру Sulphirol EG 60 (x_3), витрата акрилового полімеру Syntan RS-540 (x_1).

III. Вихід по площі (*ΔS*, %):

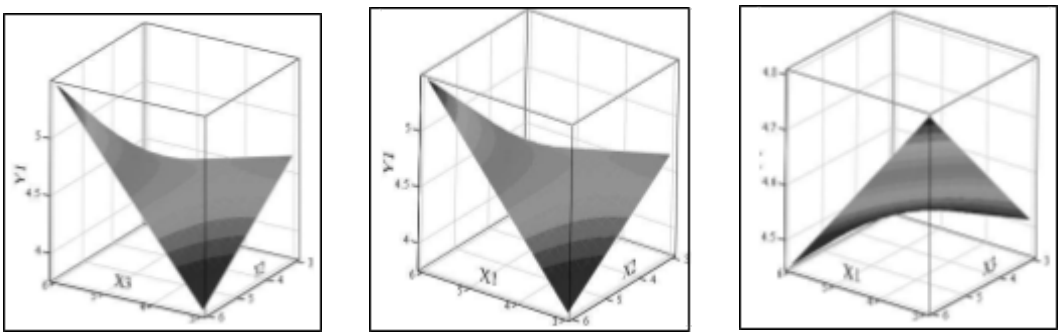
$$Y_3 = 107{,}8792 - 0{,}01138x_1^2 + 0{,}4468x_2^2 - 0{,}2248x_3^2 \quad (5.6)$$

З інтерпретації коефіцієнтів регресії робимо висновок, що константа оцінює агрегований вплив інших (крім врахованих у моделі x_i) факторів на результат Y_3 (вихід шкір по площі) і означає, що показник Y_3 за відсутності x_i склав би 107,8792. Коефіцієнт b_1 показує, що зі збільшенням x_1 на 1 показник Y_3 знижується на 0,1183. Коефіцієнт b_2 показує, що зі збільшенням x_2 на 1 показник Y_3 збільшується на 0,04468. Коефіцієнт b_3 показує, що зі збільшенням x_3 на 1 показник Y_3 знижується на 0,2248.

За впливом на вихідний параметр Y_3 має місце така сама послідовність вхідних параметрів, як для Y_1 та Y_2: витрата модифікованого жиру Synthol LC (x_2), витрата модифікованого жиру Sulphirol EG 60 (x_3), витрата акрилового полімеру Syntan RS-540 (x_1). Тобто в межах досліджених змін вхідних параметрів у формуванні розглянутих властивостей шкіри витрата модифікованих жирів більш вагома, ніж витрата акрилового полімеру. При цьому з цих двох жирів домінує Synthol LC.

На підставі одержаної моделі побудували графічні 3D залежності показників якості шкіри Краст від умов експерименту, за якими визначили найбільш прийнятні параметри процесів рідинного оздоблення (рис. 5.2 –

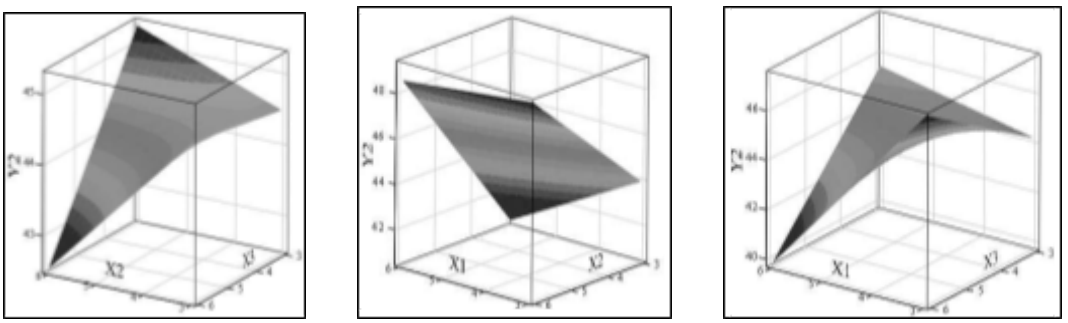
5.4).



а *б* *в*

Рис. 5.4. **Графічна 3D залежність вмісту жиру від витрати матеріалів:** *а* - Synthol LC та Sulphirol EG 60; *б* - Syntan RS-540 та Synthol LC; *в* - Syntan RS-540 та Sulphirol EG 60

Під час розгляду графічної 3D залежності вмісту жиру від витрати матеріалів встановлено (рис. 5.4): якщо x_1 (витрата Syntan RS-540) = 3,0 %, x_2 (витрата Synthol LC) = 3,0 %, x_3 (витрата Sulphirol EG 60) = 3,0 %, то показник Y_1 (вміст жиру *F*) = 4,75 %.

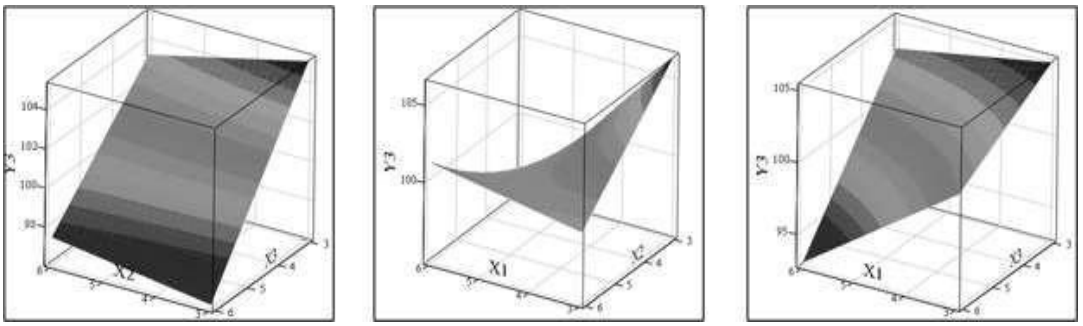


а *б* *в*

Рис. 5.5. **Графічна 3D залежність подовження при 10 МПа від витрати матеріалів:** *а* - Synthol LC та Sulphirol EG 60; *б* - Syntan RS-540 та Synthol LC; *в* - Syntan RS-540 та Sulphirol EG 60

Під час розгляду графічної 3D залежності подовження при напруженні 10 МПа від витрати матеріалів встановлено (рис. 5.5): якщо x_1 (витрата Syntan RS-540) = 3,0 %, x_2 (витрата Synthol LC) = 3,0 %, x_3 (витрата Sulphirol EG 60) = 3,0 %, то показник Y_2 (подовження при 10 МПа *L10*) = 46 %.

На основі аналізу графічної 3D залежності виходу по площі від витрати матеріалів встановлено наступне (рис. 5.6): якщо x_1 (витрата Syntan RS-540) = 3,0 %, x_2 (витрата Synthol LC) = 3,0 %, x_3 (витрата Sulphirol EG 60) = 3,0 %, то показник Y_3 (вихід по площі ΔS) =106 %.



а *б* *в*

Рис. 5.6. **Графічна 3D залежність виходу по площі від витрати матеріалів:** *а* – Synthol LC та Sulphirol EG 60; *б* – Syntan RS-540 та Synthol LC; *в* – Syntan RS-540 та Sulphirol EG 60

Таким чином, раціональні параметри рідинного оздоблення складають: витрата акрилового полімеру Syntan RS-540 під час додублювання-наповнювання – 3,0 %; витрата модифікованих жирів Synthol LC та Sulphirol EG 60 – 3,0 % кожного з них

5.3 Визначення раціональних параметрів рідинного оздоблення шкір за методом багатокритеріальної компромісної оптимізації

Раціональний варіант рідинного оздоблення шкір також обирали на підставі розрахунку багатокритеріальної узагальненої цільової функції $Y_{заг,r}$ (*табл. 5.6*, *Додаток Г*). Контрольну групу обробляли за відомою технологією [3], при цьому під час додублювання-наповнювання використали 4,0 % танідів квебрахо, а під час жирування 6,0 % відомого жирувального засобу Provol BA.

Найменші значення цього показника встановлено у дослідних *групах 1, 3, 5* (12,3; 14,8; 22,0), які майже в 2-3 раза менші від показника контрольної *групи 9к* (39,9). У подальшому, за сукупністю всіх показників, що характеризують ефективність оброблення, з цих кращих груп обрали найбільш раціональний варіант – *групу 1*, параметри оброблення якої у сукупності забезпечують найбільш прийнятні показники вмісту жиру, міцності, подовження при напруженні 10 МПА, паропроникності, виходу шкір по товщині та площі.

Для більш повної характеристики процесів рідинного оздоблення при виборі його раціональних параметрів додатково проаналізували показники відпрацьованих розчинів після додублювання-наповнювання та жирування у вигляді значення pH (*pH*), густини (*d*) та сухого залишку (*СЗ*) (*табл. 5.7-5.8*).

Як видно з наведених даних, підвищення витрати матеріалів погіршує вибирання хімічних матеріалів з робочих розчинів, на що вказує зміна показника сухий залишок». Найменше значення останнього спостерігається за найменшої витрати акрилового полімеру та модифікованих жирів (3,0 %).

Таблиця 5.6

Вплив умов рідинного оздоблення на показники Красту

Група	Витрата, %				*F*, %	*σр*, 10 МПа	*σл*, 10 МПа	*L10*, %
	Syntan RS-540	Таніди квебрахо	Syntho l LC	Sulphirol EG 60				
1	3,0	2,0	3,0	3,0	4,72	1,77	1,71	46,0
2	6,0	2,0	3,0	3,0	4,60	1,81	1,38	42,5
3	3,0	2,0	6,0	3,0	4,31	1,87	1,61	43,0
4	6,0	2,0	6,0	3,0	4,33	1,86	1,52	48,0
5	3,0	2,0	3,0	6,0	4,07	1,44	1,16	50,0
6	6,0	2,0	3,0	6,0	3,53	1,32	1,08	44,8
7	3,0	2,0	6,0	6,0	5,53	1,50	1,34	39,5
8	6,0	2,0	6,0	6,0	5,38	1,55	1,38	40,3
9 к	-	4,0	-	-	3,90			40,9
Група	Витрата, %				*ПП*, %	*ΔS*, %	*ΔT*, %	*Узаг*
	Syntan RS-540	Таніди квебрахо	Syntho l LC	Sulphirol EG 60				
1	3,0	2,0	3,0	3,0	90,0	105,0	98,2	12,3
2	6,0	2,0	3,0	3,0	82,7	105,3	99,6	22,6
3	3,0	2,0	6,0	3,0	90,4	105,3	97,7	14,8
4	6,0	2,0	6,0	3,0	84,6	101,2	98,1	26,5
5	3,0	2,0	3,0	6,0	80,7	107,2	94,4	22,2
6	6,0	2,0	3,0	6,0	90,0	84,8	91,2	80,1
7	3,0	2,0	6,0	6,0	88,5	93,6	95,6	52,2
8	6,0	2,0	6,0	6,0	75,0	101,3	95,9	43,6
9 к	-	4,0	-	-	80,5	99,8	90,4	39,9

F, % - (вміст жиру) масова частка речовин, що екстрагуються органічними розчинниками; *σр*, 10 МПа - межа міцності при розтягу; *σл*, 10 МПа – напруження при появі тріщин лицьового шару; *L10*, % - подовження при напруженні 10 МПа; *ПП*, % - відносна паропроникність; *ΔS*, % - вихід по площі; *ΔT*, % - вихід по товщині.

Таким чином, за результатами цієї серії досліджень було встановлено, що найбільш раціональними параметрами рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату є витрата акрилового полімеру Syntan RS-540 на рівні 3,0 % під час додублювання-наповнювання та витрата модифікованих жирів Synthol LC

та Sulphirol EG 60 на рівні 3,0 % під час жирування.

Таблиця 5.7

Характеристика відпрацьованих розчинів після додублювання-наповнювання

Група	Syntan RS-540, %	Synthol LC, %	Sulphirol EG 60, %	Відпрацьований розчин		
				pH	*d*, г/см^3	*СЗ*, %
1	3,0	3,0	3,0	5,8	1,006	3,27
2	6,0	3,0	3,0	5,8	1,009	3,37
3	3,0	6,0	3,0	5,9	1,004	3,74
4	6,0	6,0	3,0	6,0	1,009	3,76
5	3,0	3,0	6,0	6,1	1,010	3,76
6	6,0	3,0	6,0	6,2	1,007	4,36
7	3,0	6,0	6,0	6,0	1,002	6,00
8	6,0	6,0	6,0	6,1	1,002	6,10

Таблиця 5.8

Характеристика відпрацьованих розчинів після жирування

Група	Syntan RS-540, %	Synthol LC, %	Sulphirol EG 60, %	Відпрацьований Розчин		
				pH	*d*, г/см^3	*СЗ*, %
1	3,0	3,0	3,0	4,95	0,996	3,12
2	6,0	3,0	3,0	4,85	1,000	3,68
3	3,0	6,0	3,0	5,05	1,000	3,46
4	6,0	6,0	3,0	5,10	1,011	4,20
5	3,0	3,0	6,0	4,80	0,999	3,78
6	6,0	3,0	6,0	5,10	1,000	3,90
7	3,0	6,0	6,0	5,09	1,012	3,94
8	6,0	6,0	6,0	5,09	1,016	4,64

Саме за таких умов забезпечується одержання нефарбованого Красту з гарними фізико-механічними та гігієнічними властивостями при більш раціональному використанні шкіряної сировини та хімічних матеріалів.

5.4 Ресурсозберігаюча технологія рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату

З теорії і практики шкіряного виробництва добре відома вагомість барабанного фарбування для зовнішнього вигляду шкіри, її товарної цінності. Виходячи з цього, наступну серію експериментів присвятили створенню ресурсозберігаючої технології рідинного оздоблення

шкіряного напівфабрикату, включивши до запропонованої технологічної карти (*підрозділ 5.1*) після додублювання-наповнювання процес фарбування і дослідивши вплив умов оброблення на властивості готових шкір з покриттям. Групи комплектували за методом асиметричної бахроми [4] по 3 зразки у кожній групі. Експеримент проводили у лабораторних умовах на пристрої, який забезпечує температурний режим, а також механічний вплив на напівфабрикат шляхом постійного перемішування. При додублюванні-наповнюванні дослідних зразків Вет блу з ялівки використали 3,0 % акрилового полімеру Syntan RS-540 та 2,0 % танідів квебрахо; при жируванні по 3,0 % модифікованих жирів Synthol LC та Sulphirol EG 60. В контрольній групі для додублювання-наповнювання використали 4,0 % танідів квебрахо, для жирування 6,0 % Provol BA. Процес барабанного фарбування в обох групах виконували за таких умов: витрата аніонного барвника Sanodal Black – 4,0 % від маси напівфабрикату, тривалість 1 год, температура 30-40 ºС.

Ніяких ускладнень під час проведення експерименту не відбулося. Дослідні зразки були рівномірно профарбовані, мали чисту лицьову поверхню та приємний гриф.

Оброблення шкіри після рідинного оздоблення (сушильно-зволожувальні процеси та операції, покривне фарбування) проводили за відомою методикою виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття [3]. Заключне оздоблення шкір виконали шляхом двократного нанесення покриття:

- Компаунд VR (30 %) – 60 мас. ч.;
- акрил АМ 146 (42,5 %) – 80 мас. ч.;
- Рокрил SW 4025 (40 %) – 120 мас. ч.;
- воскова емульсія (20 %) – 40 мас. ч.;
- вода – 200 мас. ч. при витраті покривного складу 80 г/м^2.

Таблиця 5.9

Показники готових шкір і ступінь відпрацювання робочих розчинів

Показник	Дослід	Контроль
1	*2*	*3*
Масова частка (на абс суху речовину), %: - оксид хрому	4,20	3,95
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками	5,15	4,60
Межа міцності при розтягу σp, 10 МПа	1,93	1,82
Напруження при появі тріщин лицьового шару $\sigma л$, 10 МПа	1,89	1,70
$\Delta = 100 \cdot [(\sigma p - \sigma л) / \sigma p]$, %	2,11	7,06
Подовження при напруженні 10 МПа *L10*, %	39,8	35,5

Продовження таблиці 5.9

1	*2*	*3*
Коефіцієнт рівномірності *Кσр /К σл / $К_{L10}$*	0,90/0,89/0,77	0,83/0,78/0,65
Температура зварювання, ºС	115,5	112,0
Паропроникність, %	79,1	73,5
Час поглинання стандартної краплі води, хв	97	72
Профарбування, %	70,6	60,1
Стійкість забарвлення, бали: - до сухого тертя	5	5
- до мокрого тертя	4	3
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	250	200
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	4	4
Вихід по товщині, %	89,5	87,9
Вихід по площі, %	99,7	93,4
Ступінь відпрацювання розчинів, %: - після додублювання-наповнювання	85,5	80,2
- після фарбування	74,8	65,2
- після жирування	84,1	79,5
Співвідношення БПКС/ХПК	0,5	0,7

Результати хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань свідчать про позитивний вплив рідинного оздоблення з використанням 3,0 % акрилового полімеру та 3,0 % кожного із двох задіяних у роботі модифікованих жирів (Synthol LC та Sulphirol EG 60) на показники шкіри з покриттям та вибирання хімічних реагентів із розчинів (*табл. 5.9*):

- підвищення вмісту хрому у шкірі на 6,3 %, що узгоджується з температурою зварювання (зростання на 3,5 °С);

- підвищення на 12,0 % вмісту незв’язаних жирових речовин у шкірі, що покращує її пружно-пластичні властивості (показник подовження при напруженні 10 МПа зростає на 12,1 %);

- підвищення міцності шкіри на 6,0 %, а її лицьового шару на 11,2 %;

- зменшення різниці між міцністю шкіри в цілому та міцністю її лицьового шару в 3,3 раза, що свідчить про більш рівномірний розподіл хімічних матеріалів в товщі дерми, а це, у свою чергу, покращує пружно-пластичні властивості та вихід шкіри по площі;

- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних

властивостей (підвищення коефіцієнтів рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри межі міцності під час розтягування, напруження під час появи тріщин лицьового шару та подовження при напруженні 10 МПа в 1,1-1,2 раза), що обумовить більш раціональне використання шкіряних матеріалів під час розкрою на деталі взуття;

- покращення гігієнічних властивостей (показник паропроникності зростає на 7,6 %);

- покращення гідрофобних властивостей шкіри з покриттям (зменшення часу поглинання стандартної краплі води в 1,3 раза) порівняно з Крастом, що можна пояснити особливостями взаємодії у системі «колаген-хімічні матеріали» після нанесення покривної фарби;

- покращення профарбування на 17,5 %;

- підвищення виходу по товщині та площі відповідно на 1,6 і 6,3 %;

- покращення якості покриття на шкірі (показник стійкості покриття до мокрого тертя підвищуються в 1,25 та 1,67 раза відповідно), що також позитивно вплине на споживчі властивості шкіряних виробів;

- підвищення ступеня відпрацювання розчинів:

  - після додублювання-наповнювання на 6,6 % відн.,
  - після фарбування на 14,7 % відн.,
  - після жирування на 5,8 % відн.

Відпрацювання фарбувального розчину та профарбування шкіри підказали можливість зменшення витрати барвника. Результати додаткового експерименту підтвердили цю можливість (*табл. 5.10*).

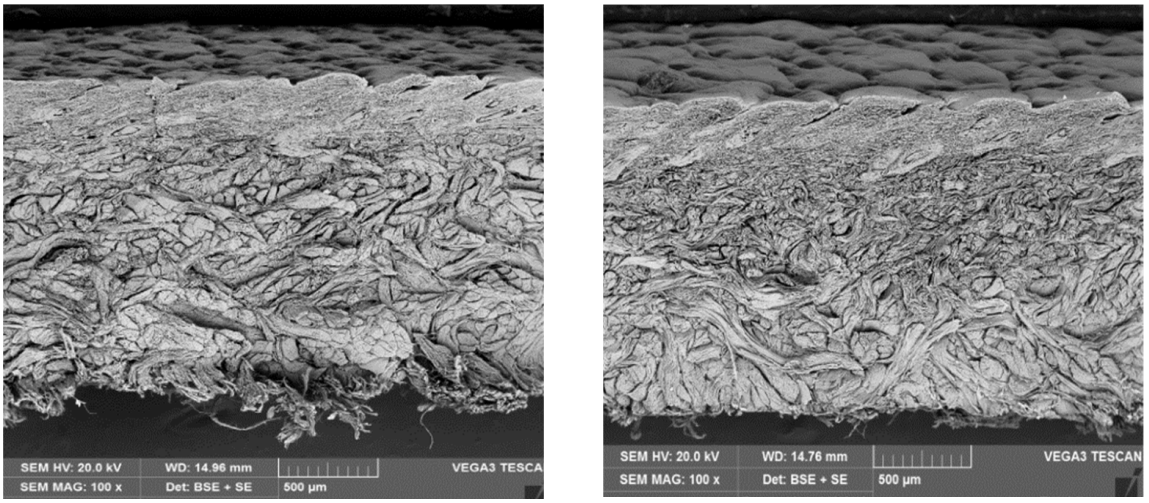
Таблиця 5.10

Визначення можливості зменшення витрати барвника

Показник	Значення при витраті барвника	
	4,0 %	3,0 %
Профарбування, %	70,6	80,1
Ступінь відпрацювання розчину, %	75,0	85,2
Межа міцності при розтягу, 10 МПа	1,93	2,00
Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,89	1,95
Подовження при напруженні 10 МПа, %	39,8	40,0
Паропроникність, %	79,1	

За методом електронної мікроскопії встановлено вплив рідинного оздоблення на мікроструктуру дерми Красту, що виявляється у зменшенні розкиду пустот по площі, збільшенні щільності структури у напрямку лицьової поверхні після рідинного оздоблення з використанням акрилового полімеру Syntan RS 540 під час додублювання-наповнювання та модифікованих жирів Synthol LC та Sulphirol EG 60 під час жирування (рис. 5.7): на мікрофотографіях зрізів дослідних шкір спостерігається

більш упорядкована структура (більш чітко розділені пучки колагенових волокон, більш рівномірно розташовані міжпучкові проміжки).



а *б*

Рис. 5.7. **Електронно-мікроскопічне зображення поперечних зрізів шкіри:** *а* - нова технологія; *б* - відома технологія

Таким чином, результати хімічного аналізу, мікроскопічних та фізико-механічних досліджень вказують на те, що рідинне оздоблення акриловим полімером та модифікованими жирами сприяє більш ефективному формуванню структури натуральних шкір для верху взуття, і, як наслідок, покращенню їх функціонально-споживчих властивостей.

За результатами проведених лабораторних досліджень р**озроблено ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби** (рис. 5.8). Подальше оброблення шкір виконується за відомою методикою.

Розроблена технологія пройшла успішну промислову апробацію в умовах Баришівського шкіряного підприємства ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН», за результатами якої встановлено, що у порівнянні з відомою нова технологія забезпечує підвищення показників якості шкіри та покращення складу промислових стоків, на це вказують такі чинники як (*табл. 5.11*):

- покращення органолептичного оцінювання шкір;
- підвищення вмісту оксиду хрому на 5,2 %, що узгоджується з показником температури зварювання (114 °С проти 110,5 °С);
- підвищення вмісту незв’язаних жирових речовин (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками) у шкірі на 11,8 %; це покращує її пружно-пластичні властивості (показник видовження при напруженні 10 МПа зростає на 8,8 %);
- підвищення міцності шкіри в цілому на 12,4 %, а лицьового шару на 18,8 %:

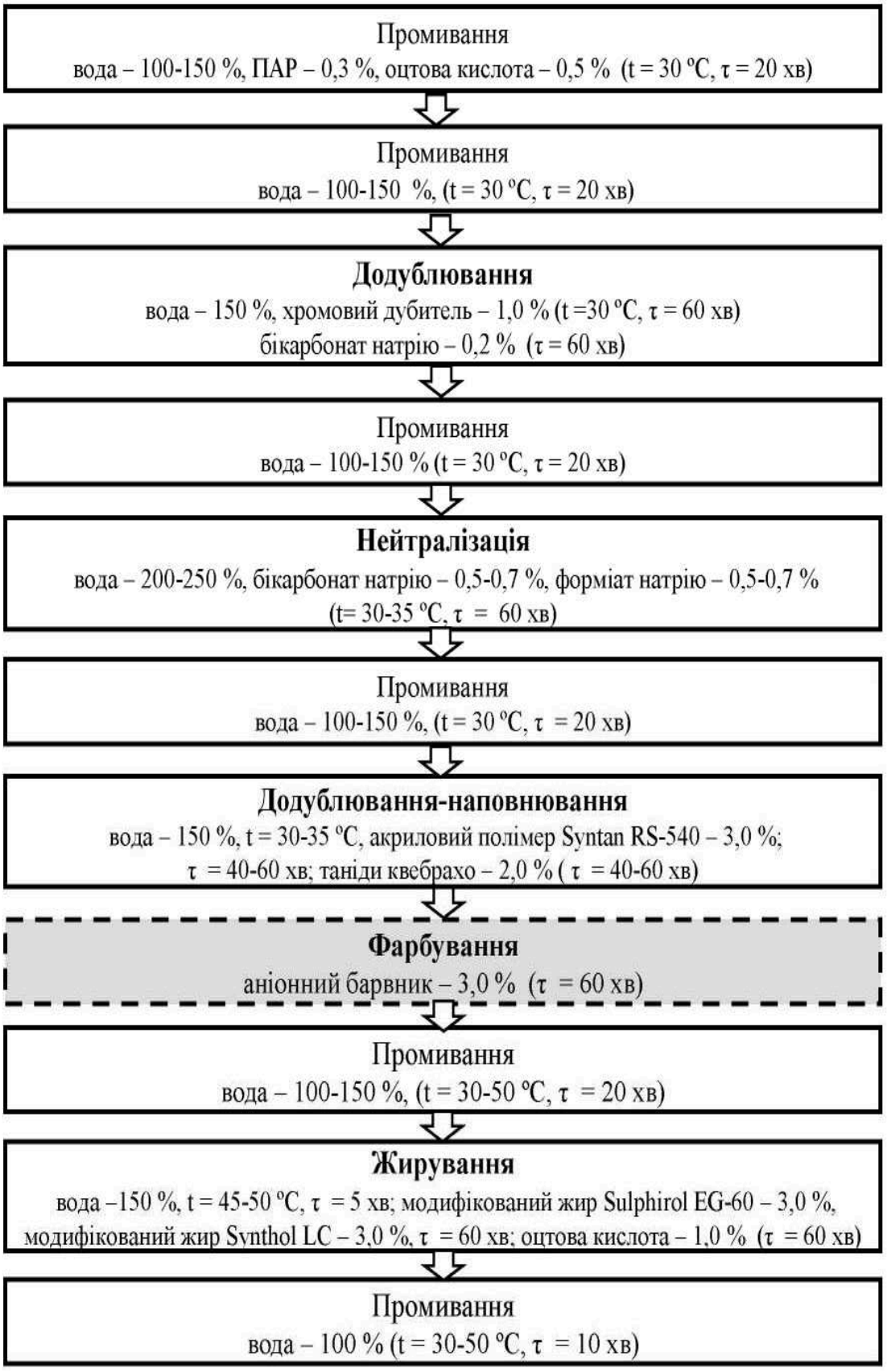


Рис. 5.8. **Схема технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату**

Таблиця 5.11

Порівняльне оцінювання нової та діючої технологій рідинного оздоблення

Показник	Технологія	
	нова	Діюча
Масова частка (на абс. суху речовину), %: оксид хрому	4,21	4,00
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками	5,00	4,47
Межа міцності при розтягу *σр*, 10 МПа	2,0	1,78
Напруження при появі тріщин лицьового шару *σл*, 10 МПа	1,96	1,65
$\Delta = 100 \cdot [(\sigma p - \sigma л) / \sigma p]$, %	2,0	7,3
Видовження при напруженні 10 МПа *L10*, %	37,0	34,0
Коефіцієнт рівномірності $K\sigma p / K\ \sigma л / K_{L10}$	0,89/0,86/0,79	0,78/0,74/0,62
Температура зварювання, ºС	114,0	110,5
Паропроникність, %	85,9	77,0
Профарбування, %	80,1	59,5
Стійкість забарвлення, бали: - до сухого тертя	4	3
- до мокрого тертя	4	3
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	240	200
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	4	4
Вихід по площі, %	97,6	91,8
Вихід по товщині, %	90,1	88,3
Ступінь відпрацювання, %, - після додублювання-	86,0	80,3
- після фарбування	75,0	65,2
- після жирування	83,0	76,4

- зменшення різниці між міцністю шкіри в цілому та міцністю її лицьового шару в 3,6 раза; це свідчить про більш рівномірний розподіл хімічних матеріалів в товщі дерми, що, у свою чергу, покращує пружно-пластичні властивості та вихід шкіри по площі;

- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей (підвищення коефіцієнтів рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри межі міцності при розтягу, напруження при появі тріщин лицьового шару та подовження при напруженні 10 МПа в 1,1-1,3 раза), що сприятиме більш раціональному використанню шкіряних матеріалів під час розкрою на деталі верху взуття;

-покращення гігієнічних властивостей (показник паропроникності зростає на 8,9 % абс.);

- покращення профарбування шкіри на 20,6 % абс.;

- підвищення стійкості забарвлення до сухого та мокрого тертя на 1 бал;

- покращення органолептичного оцінювання шкір;

- підвищення вмісту оксиду хрому на 5,2 %, що узгоджується з показником температури зварювання (114 °С проти 110,5 °С);

- підвищення вмісту незв'язаних жирових речовин (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками) у шкірі на 11,8 %; це покращує її пружно-пластичні властивості (показник видовження при напруженні 10 МПа зростає на 8,8 %);

- підвищення міцності шкіри в цілому на 12,4 %, а лицьового шару на 18,8 %:

- зменшення різниці між міцністю шкіри в цілому та міцністю її лицьового шару в 3,6 раза; це свідчить про більш рівномірний розподіл хімічних матеріалів в товщі дерми, що, у свою чергу, покращує пружно-пластичні властивості та вихід шкіри по площі;

- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей (підвищення коефіцієнтів рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри межі міцності при розтягу, напруження при появі тріщин лицьового шару та подовження при напруженні 10 МПа в 1,1-1,3 раза), що сприятиме більш раціональному використанню шкіряних матеріалів під час розкрою на деталі верху взуття;

- покращення гігієнічних властивостей (показник паропроникності зростає на 8,9 % абс.);

- покращення профарбування шкіри на 20,6 % абс.;

- підвищення стійкості забарвлення до сухого та мокрого тертя на 1 бал;

- підвищення виходу по товщині та площі відповідно на 1,8 і 5,8 % абс.;

- покращення якості покриття на шкірі (показник стійкості покриття до мокрого тертя підвищується в 1,2 раза), що також позитивно впливає на споживчі властивості шкіряних виробів;

- покращення складу стічних вод завдяки підвищенню ступеня відпрацювання робочих розчинів після проведення процесу додублювання-наповнювання на 5,7 % абс., фарбування – на 9,8 % абс., жирування – на 9,6 % абс.

Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становить 443,0 грн на 100 $м^2$ готових шкір за рахунок економії хімічних матеріалів без переоснащення виробництва або використання додаткового технологічного обладнання, що зменшує собівартість шкір хромового методу

дублення для верху взуття з натуральною лицьовою поверхнею.

Висновки до розділу 5

Досліджено можливість використання акрилового полімеру та модифікованих жирів у рідинному оздобленні шкіряного напівфабрикату за їх впливом на перебіг технологічних процесів та властивості шкіри.

Експериментально підтверджено переваги використання акрилового полімеру Syntan RS-540 під час додублювання-наповнювання порівняно з танідами квебрахо, модифікованих жирів – порівняно з відомим засобом Provol BA під час жирування. Це виявляється у поліпшенні результатів органолептичного оцінювання, хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань Красту, більш рівномірному розподілі показників міцності та подовження у різних напрямках шкіри. При цьому передбачено додаткові можливості посилення ефективності дії нових матеріалів шляхом сумісного використання під час додублювання-наповнювання акрилового полімеру та рослинного наповнювача (таніди квебрахо) при зменшеній витраті останнього та/або застосування відразу двох модифікованих жирів під час жирування. Зазначене має примножити внесок кожного з цих засобів у процес формування структури, поліпшення показників (наприклад, виходу по площі і товщині, міцності, подовження) та органолептичного оцінювання якості шкір.

Завдяки одержаній інформації про будову, властивості і технологічні можливості досліджуваних матеріалів, результатам пошукових експериментів розроблено технологічну карту рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. На основі цієї технологічної карти за допомогою математичного пакету MathCad 15 одержано математичну модель процесів рідинного оздоблення, яка розкриває вплив витрати акрилового полімеру та модифікованих жирів на вміст жиру, подовження при напруженні 10 МПа та вихід шкір по площі, а також домінуючу роль витрати модифікованих жирів у формуванні цих показників, порівняно з поліакрилатом.

З урахуванням математичної моделі і результатів комплексної багатокритеріальної оптимізації розроблено ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини рогатої худоби, встановлено раціональні технологічні параметри. Результати лабораторних досліджень та промислової апробації свідчать про те, що нова технологія дозволяє покращити показники якості готової продукції, розширити асортимент хімічних матеріалів, зменшити шкідливе екологічне навантаження на довкілля. Досягнутий ефект можна пояснити особливостями взаємодії у системі «колаген-хімічні матеріали», які полягають у більш рівномірному розподілі останніх в структурі дерми з утворенням міцних й водночас гнучких зв’язків, що, у свою чергу, позитивно впливає на формування структури та споживчі властивості шкір. Використання розробленої технології не вимагає переоснащення виробництва або додаткового

технологічного обладнання.

Список використаної літератури до розділу 5

1. Заєць А., Андреєва О. Оцінювання технологічних можливостей сучасних хімічних матеріалів для рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Т. 331, № 1. С. 277–280. DOI: https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-331-42
2. Zaiets A., Andreyeva O. Determination of rational parameters of liquid finishing of leather semi-finished product using acrylic polymer and modified fats. *Tekstilna industrija*. 2024·Vol. 72, No 3. P. 11–20.
3. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
4. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ: Фенікс, 2006. 340 с.
5. Pervaia N., Andreyeva O., Maistrenko L., Mokrousova O., Harkavenko S., Nikonova A. A Unified Technology of Crust Leather Production Using Polymeric Compounds Development. *Leather and Footwear Journal*. 2019. Vol. 19, No. 3. P. 193−202. DOI: https://doi.org/10.24264/lfj.19.3.4
6. Ліщук В. І., Войцеховська Т. Г., Данилкович А. Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальної ділянки процесу зоління. *Легка промисловість*. 2007. № 1. С. 37–39.
7. Аністратенко В. О., Федоров В. Г. Математичне планування експериментів в АПК : навч. посіб. Київ : Вища школа, 1993. 375 с.
8. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем : навч. посіб. Вид. 2-ге переробл. і доповн. Київ : Дніпро VAL, 2008. 324 с.
9. Артюхова Л. В., Руденко Н. М., Зінченко Т. В. Узагальнені критерії якості в задачах багатокритеріальної оптимізації. *Ukrainian Food Journal*. 2012. № 1. С. 97–100.
10. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем : навч.-метод. посіб. Київ : Політехніка, 2001. 88 с.
11. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 189 с.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вирішено актуальну науково-практичну проблему – розроблено ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням інноваційного підходу, здатного забезпечити конкурентоспроможність готової продукції при більш ефективному використанні дефіцитної сировини та не менш дефіцитних хімічних матеріалів, ощадливому відношенні до навколишнього середовища.

Суть підходу полягає у науково обгрунтованому застосуванні нової серії промислових засобів у вигляді полімерної сполуки на основі акрилової кислоти для додублювання-наповнювання та модифікованих жирів для жирування, уникаючи ускладнень традиційних акрилових смол із фарбуванням, жируванням та властивостями шкіри.

2. Визначено особливості будови, фізичні, хімічні та колоїдно-хімічні властивості, сумісність з колагеном та іншими хімічними матеріалами для оброблення шкір акрилових полімерів Syntan RS-540, Bioplen TM та модифікованих жирів Sulphirol EG 60, Synthol LC, Sulphirol C, одержаних на основі натуральних і синтетичних жирів.

3. Встановлено закономірності, що відбуваються в системі «желатин як модель колагену-хімічний матеріал» і базуються на взаємодії:

- кисневмісних (карбоксильних, карбонільних та гідроксильних) груп акрилових полімерів з азотовмісними та гідроксильними групами желатину;
- сірко-, фосфо- та кисневмісних груп модифікованих жирів з азотовмісними та гідроксильними групами желатину.

4. На підставі порівняльного аналізу досліджуваних засобів та особливостей взаємодії у системі «желатин-хімічний матеріал» обгрунтовано можливість та переваги використання у рідинному оздобленні:

**акрилового полімеру Syntan RS-540 для додублювання-наповнювання*, який порівняно з Bioplen TM, завдяки аніонній природі, розподілу частинок за розміром та більшій активності у взаємодії з колагеном, демонструє більш високі показники:

- температури плавлення желатина,
- міцності та подовження шкіряного напівфабрикату,
- анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей шкіри;

**модифікованих жирів Sulphirol EG 60 і Synthol LC для жирування*, які, завдяки пропорційності розміру частинок емульсій розмірам структурних елементів дерми, більш активній взаємодії з колагеном, а також утворенню стійких при підвищеній температурі емульсій, здатні:

- краще розтікатися по поверхні шкіри:
- проникати у різнорозмірні пори без ризику втрати стабільності емульсій на початку процесу жирування;
- утворювати різноманітні зв’язки під час його проведення.

5. Одержано математичну модель рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, яка розкриває вплив витрати акрилового полімеру та модифікованих жирів на вміст речовин, що екстрагуються органічними

розчинниками, подовження при напруженні 10 МПа та вихід шкір по площі. Встановлено домінуючу роль витрати модифікованих жирів у формуванні зазначених властивостей шкір порівняно з витратою акрилового полімеру.

6. Встановлено раціональні параметри фарбувально-жирувальних процесів за методом комплексної багатокритеріальної оптимізації, на підставі чого розроблено ресурсозберігаючу технологію рідинного оздоблення напівфабрикату шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини ВРХ, яка передбачає:

* *додублювання-наповнювання акриловим полімером Syntan RS-540* у кількості 3,0 % при температурі 30-35 °С протягом 1,5-2 год;

**жирування модифікованими жирами Sulphirol EG 60 і Synthol LC* у кількості 3,0 % при температурі 45-50 °С протягом 1,5-2 год

Експериментально підтверджена ефективність нової технології, яка полягає у покращенні показників якості шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини рогатої худоби, відпрацювання робочих розчинів, використання сировини та хімічних матеріалів.

7. Результати проведених досліджень апробовані в умовах діючого шкіряного підприємства ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН». Підтверджено, що:

* Розроблена технологія дозволяє поліпшити споживчі та розкрійні властивості готової шкіри за такими ознаками як підвищення:

- вмісту оксиду хрому на 5,2 %, що узгоджується з показником температури зварювання (114 °С проти 110,5 °С);
- вмісту незв’язаних жирових речовин на 11,8 %,
- межі міцності при розриві на 12,4 %,
- напруження при появі тріщин лицьової поверхні на 18,8 %,
- подовження при напруженні 10 МПа на 8,8 %,
- виходу по товщині 1,8 %,
- виходу по площі на 5,8 %,
- паропроникності на 8,9 %,
- профарбування шкіри на 20,6 %,
- стійкості покриття до мокрого тертя в 1,2 раза,
- стійкості забарвлення до сухого та мокрого тертя на 1 бал
- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей в 1,1-1,3 рази;

* Без переоснащення виробництва або застосування додаткового технологічного обладнання нова технологія сприяє зниженню екологічного навантаження на навколишнє середовище завдяки:

- зниженню витрати барвника на 25 %,
- зниженню витрати рослинного дубителя на 50 %,
- підвищенню ступеня відпрацювання робочих розчинів на 5,7-9,8 %.

8. Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становить 443,0 грн на 100 м^2 готових шкір лише за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір хромового методу дублення для верху взуття з натуральною лицьовою поверхнею.

ДОДАТОК А

ПАРАМЕТРИ ДОСЛІДЖУВАНОЇ СИСТЕМИ ПІД ЧАС ПРОВЕДЕННЯ ЛАЗЕРНО-КОРЕЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ АКРИЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ

Таблиця А.1

Параметри досліджуваної системи під час визначення розміру частинок полімерів*

Параметри дослідження	Syntan RS 540	Bioplen TM
Повний час одного вимірювання, с	70	60
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	4,65	0,65
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	168,2	331,6
Ступінь послаблення випромінювання лазера	10	8

*температура розчину 25 °С; тип кювети Disposable sizing cuvette; досліджувались 10 %-ві розчини

Таблиця А.2

Параметри досліджуваної системи під час визначення заряду частинок полімерів*

Параметри дослідження	Syntan RS-540
Кількість вимірювань	15
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	4,50
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	106
Ступінь послаблення випромінювання лазера	11

*температура розчину 25 °С; тип кювети Disposable sizing cuvette; досліджувались 10 %-ві розчини;
**щодо визначення заряду Bioplen TM програма надала наступний коментар: через дуже високий індекс полідисперсності (1000) та наявність частинок, що осідають, зразок непридатний для вимірювань DLS, проведення якісного сукупного аналізу.

ДОДАТОК Б

ПАРАМЕТРИ ДОСЛІДЖУВАНОЇ СИСТЕМИ ПІД ЧАС ПРОВЕДЕННЯ ЛАЗЕРНОЇ КОРЕЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ЕМУЛЬСІЙ МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

Таблиця Б.1

Параметри досліджуваної системи під час визначення розміру частинок жирових емульсій*
(вихідні емульсії без коригування pH)

Параметри дослідження	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Повний час одного вимірювання, с	70 60	60 60	60 30
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	0,85 0,85	4,65 4,65	0,85 0,65
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	234,6 302,1	384,1 427,6	274,3 354,2
Ступінь послаблення випромінювання лазера	3 3	5 5	3 3

*температура емульсій 25 °C; тип кювети Disposable sizing cuvette; чисельник – 5 %-ві, знаменник – 25 %-ві емульсії

Таблиця Б.2

Параметри досліджуваної системи під час визначення заряду частинок жирових емульсій
(вихідні емульсії без коригування pH)

Параметри дослідження	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Кількість вимірювань	13 12	12 12	12 24
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	4,5 4,5	4,5 4,5	4,5 4,5
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	229,7 105,1	282,0 142,3	172,5 77,9
Ступінь послаблення випромінювання лазера	8 7	8 8	7 10

Таблиця Б.3

Параметри досліджуваної системи під час визначення розміру частинок жирових емульсій
(емульсії після коригування pH)

Параметри дослідження	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Повний час одного вимірювання, с	70 60	60 60	70 80
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	0,85 0,85	4,65 4,65	0,85 1,25
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	223,3 285,7	333,5 266,5	225,9 142,4
Ступінь послаблення випромінювання лазера	3 3	5 5	3 3

*температура емульсій 25 °С; тип кювети Disposable sizing cuvette; чисельник – 5 %-ві, знаменник – 25 %-ві емульсії

Таблиця Б.4

Параметри досліджуваної системи під час визначення заряду частинок жирових емульсій
(емульсії після коригування pH)

Параметри дослідження	Sulphirol EG 60	Synthol LC	Sulphirol C
Кількість вимірювань	12 12	12 12	13 20
Позиція вимірювання по глибині кювети, мм	4,5 4,5	4,5 4,5	4,5 4,5
Середня інтенсивність сигналу, тис. фотонів/с	183,3 198,2	130,9 317,7	110,0 344,2
Ступінь послаблення випромінювання лазера	7 7	8 8	10 7

* температура емульсій 25 °С; тип кювети Zeta dip cell; чисельник – 5 %-ві, знаменник – 25 %-ві емульсії

ДОДАТОК В

ПРИКЛАД ВИЗНАЧЕННЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛУ ЕМУЛЬСІЙ МОДИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

Таблиця В.1

Дзета потенціал 5 %-вих емульсій модифікованих жирів
(без коригування стійкості)

Вид жиру	Електропро-відність, мс/см	Номер піку	Площа піку, %	Середнє значення дзета-потенціалу, мВ	Відхилення середнього значення виміру, мВ	Дзета-відхилення, мВ	Дзета-потенціал, мВ
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Sulphirol EG 60	1,87	1	100,0	-25,8	15,6	15.6	-25,8
		2	0,0	0,00	0,00		
		3	0,0	0,00	0,00		
Synthol LC	1,34	1	100,0	-42,1	10,3	10,3	-42,1
		2	0,0	0,00	0,00		
		3	0,0	0,00	0,00		
Sulphirol C	1,86	1	63,8	-46,1	11,8	24,6	-44,5
		2	18,5	-7,67	11,0		
		3	17,7	-79,7	10,6		

Таблиця В.2

Дзета потенціал 5 %-вих емульсій модифікованих жирів
(з коригуванням стійкості ПАР та аміакоам)

Вид жиру	Електропро-відність, мс/см	Номер піку	Площа піку, %
1	*2*	*3*	*4*
Sulphirol EG 60	2,29	1	100,0
		2	0
		3	0
Synthol LC	1,30	1	100,0
		2	0
		3	0
Sulphirol C	1,75	1	16,6
		2	16,4
		3	15,6

Середнє значення дзета-потенціалу, мВ	Відхилення середнього значення виміру, мВ	Дзета-відхилення, мВ	Дзета-потенціал, мВ
5	*6*	*7*	*8*
-33,3	9,76	9,76	-33,3
0,00	0,00		
0,00	0,00		
-31,6	9,92	9,92	-31,6
0,00	0,00		
0,00	0,00		
-4,73	10,0	69,3	-19,1
28,8	12,2		
-31,7	8,23		

ДОДАТОК Г

РОЗРАХУНКИ ДО МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ

Нижче наведено розрахунки з визначення адекватності, відтворення та значущості коефіцієнтів одержаних регресійних рівнянь:

I. Рівняння регресії для вмісту жиру (*F*, %) має вигляд:

$Y_1 = 3{,}7217 - 0.00259x_1^2 + 0{,}03333x_2^2 + 0{,}00852x_3^2$

Дисперсії властивостей моделі:
t-статистика для оцінювання значимості коефіцієнтів кореляції t_i. По таблиці Стьюдента знаходимо $t_{табл}$.
$t_{табл}$ (n-m-1;a/2)=(4;0,025)=3,495
Коефіцієнт b_0 статистично значимий.
Коефіцієнт b_1 статистично значимий.
Коефіцієнт b_2 статистично значимий.
Коефіцієнт b_3 статистично значимий.
Перевірка адекватності рівняння регресії. F-статистика. Критерій Фішера.
Розраховуємо скоригований коефіцієнт детермінації
F- статистика розподілу Фішера
Табличне значення при ступенях свободи
$k_1 = 3$ і $k_2 = n\text{-}m\text{-}1 = 8 - 3 - 1 = 4$, $F_{kp}(3; 4) = 6.5914$.
Через те, що фактичне значення $F > F_{kp}$, коефіцієнт детермінації статистично значущий і рівняння регресії статистично надійне, тобто коефіцієнти bi спільно значимі.

II. Рівняння регресії для подовження при напруженні 10 МПа (*L10*, %):

$Y_2 = 48{,}0758 - 0.0294x_1^2 - 0{,}1076x_2^2 - 0{,}03722x_3^2$

Дисперсії властивостей моделі:
t-статистика для оцінювання значимості коефіцієнтів кореляції t_i. По таблиці Стьюдента знаходимо $t_{табл}$.
$t_{табл}$(n-m-1;a/2)=(4;0,025)=3,495
Коефіцієнт b_0 статистично значимий $|b_0| \geq T_{табл}$
Коефіцієнт b_1 статистично значимий $|b_1| \geq T_{табл}$
Коефіцієнт b_2 статистично значимий $|b_2| \geq T_{табл}$
Коефіцієнт b_3 статистично значимий.
Перевірка адекватності рівняння регресії. F-статистика. Критерій Фішера.
Розраховуємо скоригований коефіцієнт детермінації

F-статистика розподілу Фішера.
Табличне значення при ступенях свободи $k_1 = 3$ і $k_2 = n\text{-}m\text{-}1 = 8 - 3 - 1 = 4$, F_{kp} (3; 4) = 6.5914. Через те, що фактичне значення $F > F_{kp}$, коефіцієнт детермінації статистично значущий і рівняння регресії статистично надійне, коефіцієнти bi спільно значимі.

III. Рівняння регресії для виходу шкір по площі (ΔS, %):

$$Y_3 = 107{,}8792 – 0{,}01138x_1^2 + 0{,}4468x_2^2 – 0{,}2248x_3^2$$

Дисперсії властивостей моделі:
t-статистики для оцінювання значимості коефіцієнтів кореляції t_i. По таблиці Стьюдента знаходимо $t_{табл}$.
$t_{табл}(n\text{-}m\text{-}1;a/2)=(4;0{,}025)=3{,}495$
Коефіцієнт b_0 статистично значимий.
Коефіцієнт b_1 статистично значимий.
Коефіцієнт b_2 статистично значимий.
Коефіцієнт b_3 статистично значимий.
Перевірка адекватності рівняння регресії. F-статистика. Критерій Фішера.
Розраховуємо скоригований коефіцієнт детермінації.
F-статистика розподілу Фішера.
Табличне значення при ступенях свободи
$k_1 = 3$ і $k_2 = n\text{-}m\text{-}1 = 8 - 3 - 1 = 4$, F_{kp} (3; 4) = 6.5914.
Фактичне значення $F > F_{kp}$, коефіцієнт детермінації статистично значущий, рівняння регресії статистично надійне, тобто коефіцієнти b_i спільно значимі.

ДОДАТОК Д

РОЗРАХУНОК УЗАГАЛЬНЕНОЇ ЦІЛЬОВОЇ ФУНКЦІЇ

Таблиця Д.1

Група	*F*	*σр*	*Σл*	*L10*	*ПП*	*ΔS*	*ΔT*
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
1	4,72	1,77	1,71	46,00	90,00	105,00	98,20
2	4,60	1,81	1,38	42,50	82,70	105,30	99,60
3	4,31	1,87	1,61	43,00	90,40	105,30	97,70
4	4,33	1,86	1,52	48,00	84,60	101,20	98,10
5	4,07	1,44	1,16	50,00	80,70	107,20	94,40
6	3,53	1,32	1,08	44,80	90,00	84,80	91,20
7	5,53	1,50	1,34	39,50	88,50	93,60	95,60
8	5,38	1,55	1,38	40,30	75,00	101,30	95,90
9к	3,90	1,51	1,19	40,90	80,50	99,80	90,40

F - масова частка речовин, що екстрагуються органічними розчинниками (вміст жиру), %;
σр - межа міцності при розтягу, 10 МПа;
σл - напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа;
L10 - подовження при напруженні 10 МПа, %;
ПП - відносна паропроникність, %;
ΔS - вихід по площі, %;
ΔT - вихід по товщині, %.

Продовження таблиці Д.1

max-Yj						
F	*σр*	*σл*	*L10*	*ПП*	*ΔS*	*ΔT*
9	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*
0,89	0,10	0,00	4,5	0,4	3,0	1,40
1,01	0,06	0,33	8,0	7,7	2,7	0,00
1,30	0,00	0,10	7,5	0,0	2,7	1,90
1,28	0,01	0,19	2,5	5,8	6,8	1,50
1,54	0,43	0,55	0,5	9,7	0,8	5,20
2,08	0,55	0,63	5,7	0,4	23,2	8,40
0,08	0,37	0,37	11,0	1,9	14,4	4,00
0,23	0,32	0,33	10,2	15,4	6,7	3,70
1,71	0,36	0,52	9,6	9,9	8,2	9,20

(max-Yj)/(max-min)					
σр	*Σл*	*L10*	*ПП*	*ΔS*	*ΔT*
17	*18*	*19*	*20*	*21*	*22*
0,06	0,00	49,50	6,16	72,30	12,88
0,03	0,21	88,00	118,58	65,07	0,00
0,00	0,06	82,50	0,00	65,07	17,48
0,01	0,12	27,50	89,32	163,88	13,80
0,24	0,35	5,50	149,38	19,28	47,84
0,30	0,40	62,70	6,16	559,12	77,28
0,20	0,23	121,00	29,26	347,04	36,80
0,18	0,21	112,20	237,16	161,47	34,04
0,20	0,33	105,60	152,46	197,62	84,64

Продовження таблиці Д.1

$(1 - Djr)^2 = [1- (max-Yj)/(max-min)]^2$						
F	*σр*	*σл*	*L10*	*ПП*	*ΔS*	*ΔT*
23	*24*	*25*	*26*	*27*	*28*	*29*
0,95	0,89	1,00	2352,25	26,63	5083,69	141,13
1,54	0,94	0,63	7569,00	13825,06	4104,96	1,00
3,56	1,00	0,88	6642,25	1,00	4104,96	271,59
3,39	0,99	0,77	702,25	7800,42	26529,89	163,84
5,85	0,58	0,43	20,25	22016,62	334,16	2193,99
13,09	0,49	0,36	3806,89	26,63	311497,93	5818,64
0,68	0,63	0,59	14400,00	798,63	119743,68	1281,64
0,24	0,68	0,63	12365,44	55771,55	25750,62	1091,64
7,82	0,64	0,45	10941,16	22940,13	38659,42	6995,65

Σ	*W²*	*Σ *W²*	***Yзаг***
30	*31*	*32*	*33*
7606,55	0,020	152,1	12,3
25503,13	0,020	510,1	22,6
11025,24	0,020	220,5	14,8
35201,56	0,020	704,0	26,5
24571,88	0,020	491,4	22,2
321164,03	0,020	6423,3	80,1
136225,85	0,020	2724,5	52,2
94980,79	0,020	1899,6	43,6
79545,28	0,020	1590,9	39,9

ДОДАТОК Е

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН»
Лазуткіна М.М
«30» серпня 2024 р.

АКТ
промислової апробації результатів науково-дослідної роботи
«Технологія рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату
акриловим полімером та модифікованими жирами»

Цей акт складено у тому, що в умовах ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН» в період з 01.08.2024 р. по 30.08.2024 р. проведено промислову апробацію технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, призначеного для виробництва шкіри хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби, яка була розроблена науковцями Київського національного університету технологій та дизайну.

Для проведення рідинного оздоблення використали шкіряний напівфабрикат Вет блу, одержаний з сировини великої рогатої худоби (ялівка) за діючою технологією виробництва шкіри хромового методу дублення для верху взуття. Проведення технологічних процесів здійснювалось у рухомій апаратурі при постійному обертанні за традиційною схемою: промивання – додублювання сполуками хрому – промивання – нейтралізація – промивання – додублювання-наповнювання органічними сполуками (танідами квебрахо при витраті 4,0 %) – фарбування – промивання – жирування – промивання. Особливість нової технології, яку застосували при обробленні напівфабрикату дослідної партії, полягала у наступному:

- процес додублювання-наповнювання проводили акриловим полімером Syntan RS-540 при зменшеній вдвічі витраті рослинного дубителя (танідів квебрахо) за таких умов: вода – 150 %; температура 30-35 ºС; Syntan RS-540 – 3,0 %; тривалість 40-60 хв; таніди квебрахо – 2,0 %; тривалість 40-60 хв;
- процес барабанного фарбування проводили при зменшенні витрати аніонного барвника Sanodal Black з 4,0 до 3,0 % (тобто на 25 %);
- процес жирування проводили з використанням модифікованих жирів Synthol LC і Sulphirol EG-60, синтезованих на основі природних і синтетичних жирів, за таких параметрів: вода –150 %; температура 45-50 ºС; тривалість 5 хв; Synthol LC – 3,0 % Sulphirol EG-60 – 3,0 %; тривалість 60 хв; оцтова кислота – 1,0 %; тривалість 60 хв.

Для додублювання-наповнювання напівфабрикату контрольної партії використали 4,0 % танідів квебрахо, для жирування – 6,0 % відомого аніонного жирувального засобу Provol BA, для барабанного фарбування – 4,0 % аніонного барвника Sanodal Black для забезпечення гарного профарбування.

Ніяких ускладнень під час рідинного оздоблення в дослідній партії не виникало, одержаний напівфабрикат був м’яким, наповненим, мав чисту шовковисту лицьову поверхню. Після рідинного оздоблення подальше оброблення шкір обох партій проводили за діючою методикою виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. Заключне фінішне оздоблення виконували шляхом двократного нанесення на шкіру покриття наступного складу, мас. ч.: Компаунд VR (30 %) – 60; акрил АМ 146 (42,5 %) – 80; Рокрил SW 4025 (40 %) – 120; воскова емульсія (20 %) – 40; вода – 200. Витрата – 80 г/м^2.

Під час заключного оздоблення ніяких ускладнень також не виявлено. Дослідні шкіри були рівномірно профарбовані та нафарбовані у чорний колір, мали чисту лицьову поверхню, приємний гриф. Забарвлення контрольних шкір було чорним з зеленкуватим відтінком.

Наведені у Табл. 1 результати хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань готових шкір, а також ступеня відпрацювання робочих розчинів свідчать про позитивний вплив рідинного оздоблення з використанням 3,0 % акрилового полімеру, 3,0 % кожного з двох задіяних у роботі модифікованих жирів та 3,0 % барвника Sanodal Black на показники готової шкіри та вибирання хімічних матеріалів із розчинів, оскільки мають місце:

- підвищення вмісту оксиду хрому на 5,2 %, що узгоджується з показником температури зварювання (114 °С проти 110,5 °С);
- підвищення вмісту незв'язаних жирових речовин (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками) у шкірі на 11,8 %, що покращує її пружно-пластичні властивості (показник видовження при напруженні 10 МПа зростає на 8,8 %);

Таблиця 1

Порівняльне оцінювання нової та діючої технологій рідинного оздоблення

Показник	Технологія	
	нова	діюча
1	*2*	*3*
Готова шкіра		
Масова частка (на абс. суху речовину), %: - оксид хрому	4,21	4,00
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками	5,00	4,47
Межа міцності при розтягу σp, 10 МПа	2,0	1,78
Напруження при появі тріщин лицьового шару $\sigma л$, 10 МПа	1,96	1,65
$\Delta = 100 \cdot [(\sigma p - \sigma л) / \sigma p]$, %	2,0	7,3
Видовження при напруженні 10 МПа *L10*, %	37,0	34,0
Коефіцієнт рівномірності $K\sigma p / K\ \sigma л / K_{L10}$	0,89/0,86/0,79	0,78/0,74/0,62
Температура зварювання, ºС	114,0	110,5
Паропроникність, %	85,9	77,0
Профарбування, %	80,1	59,5
Стійкість забарвлення, бали: - до сухого тертя	4	3
- до мокрого тертя	4	3
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	240	200
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	4	4
Вихід по площі, %	97,6	91,8
Вихід по товщині, %	90,1	88,3
Відпрацьований розчин:		
Ступінь відпрацювання, %, після проведення: - додублювання-наповнювання	86,0	80,3
- фарбування	75,0	65,2
- жирування	83,0	76,4

- підвищення міцності шкіри в цілому на 12,4 %, а міцності її лицьового шару на 18,8 %:
- зменшення різниці між міцністю шкіри в цілому та міцністю її лицьового шару в 3,6 раза, це свідчить про більш рівномірний розподіл хімічних матеріалів в товщі дерми, що, у свою чергу, покращує пружно-пластичні властивості та вихід шкіри по площі;
- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей (підвищення коефіцієнтів рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри межі міцності при розтягу, напруження при появі тріщин лицьового шару та відносного видовження при напруженні 10 МПа в 1,1-1,3 раза), що сприятиме більш раціональному використанню шкірматеріалів під час розкрою на деталі верху взуття;
- покращення гігієнічних властивостей (показник паропроникності зростає на 8,9 % абс.);
- покращення профарбування шкіри на 20,6 % абс.;
- підвищення стійкості забарвлення до сухого та мокрого тертя на 1 бал;
- підвищення виходу по товщині та площі відповідно на 1,8 % абс. і 5,8 % абс.;
- покращення якості покриття на шкірі (показник стійкості покриття до мокрого тертя підвищується в 1,2 раза), що також позитивно впливає на споживчі властивості шкіряних виробів;
- покращення складу стічних вод завдяки підвищенню ступеня відпрацювання робочих розчинів після проведення процесу додублювання-наповнювання на 5,7 % абс., фарбування – на 9,8
% абс., жирування – на 9,6 % абс.

На підставі проведених випробувань встановлено, що виготовлені за новою технологією рідинного оздоблення шкіри характеризуються підвищеними показниками якості. Використання розробленої технології не вимагає переоснащення виробництва або додаткового технологічного обладнання, розширює асортимент хімічних матеріалів, зменшує шкідливе екологічне навантаження на довкілля.

Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становить 443,0 грн на 100 м^2 готових шкір лише за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір хромового методу дублення для верху взуття з натуральною лицьовою поверхнею.

Від підприємства: Директор з виробництва — Інна ПАРФЕНОВА

Від КНУТД:
Професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра, д.т.н., професор — Ольга АНДРЕЄВА

Здобувач — Антоніна ЗАЄЦЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН»
Лазуткіна М.М
«30» серпня 2024 р.

РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ
за результатами промислової апробації технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жира

Собівартість продукції після промислової апробації технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами змінилась за рахунок зменшення витрати хімічних матеріалів на виробництво 100 м2 готових шкір хромового методу дублення з натуральною лицьовою поверхнею для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (ялівка легка, 13-17 кг) (Таблиця 2).

Зменшення собівартості готових шкір за результатами апробації технології рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату акриловим полімером та модифікованими жирами

Матеріал / Вартість	Витрати за методикою,		Витрати,		Ціна,		Вартість,	
	%		кг/100 м² шкір		грн/кг		грн/100 м² шкір	
	нова	діюча	нова	діюча	Нова	діюча	нова	діюча
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Неіонегоненна ПАР	0,3	0,3	0,468	0,468	135,00	135,00	63,18	63,18
Оцтова кислота	1,5	1,5	2,340	2,340	55,00	55,00	128,70	128,70
Сухий хромовий дубитель	1,0	1,0	6,240	6,240	110,00	110,00	686,40	686,40
Бікарбонат натрію	0,7	0,7	1,092	1,092	25,00	25,00	27,30	27,30
Форміат натрію	0,7	0,7	1,092	1,092	64,00	64,00	69,89	69,89
Акриловий полімер Syntan RS-540	3,0		4,680		109,76		513,68	0,00
Таніди квебрахо	2,0	4,0	3,900	7,800	98,80	98,80	385,32	770,64
Аніонний барвник Sanodal Black	3,0	4,0	4,680	6,240	254,13	254,13	1189,33	1585,77
Жир Synthol LC	3,0		7,800		101,39		790,84	0,00
Жир Sulphirol EG-60	3,0		5,707		99,56		568,22	0,00
Жир Provol BA		6,0		15,600		98,31	0,00	1533,64
Вартість хіммат. Краст, грн/100 м²							4422,86	4865,52
Вартість хіммат. Краст, грн/м²							44,23	48,66
Вартість фінішного покриття, грн/м²							25,00	25,00
Загал вартість хіммат., грн/м²							68,23	73,66
Економія хімматеріалів, грн/м² шкір4,43								
Зменшення собівартості готових шкір за рахунок економії хімматеріалів, грн/100 м² готових шкір443,0								

Очікувана економічна ефективність за результатами промислової апробації становить 443,0 грн на 100 м2 за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості готових шкір для верху взуття, рідинне оздоблення яких проводилось з використанням акрилового полімеру та модифікованих жирів.

Головний бухгалтер Ковтун А. В.

Наукове видання

РІДИННЕ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ АКРИЛОВИМ ПОЛІМЕРОМ ТА МОДИФІКОВАНИМИ ЖИРАМИ

Монографія

За загальною редакцією
д-ра техн. наук, проф. О. А. Андреєвої

Відповідальний за поліграфічне виконання *Л. Л. Овечкіна*

Підп. до друку 26.10.2026 р. Формат 60х84 1/16.
Ум. друк. арк. 8,36. Облік. вид. арк. 6,54. Наклад 300 пр. Зам. 2445.

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

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