

**ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ
ТА ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ:
БІОТЕХНОЛОГІЯ, ПРИКЛАДНА
ХІМІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ**

Колективна монографія

Київ
«Світ Успіху»
2020

УДК 60+54+675.6.01](02)

П27

*Рекомендовано до видання
Вченою радою Київського національного університету
технологій та дизайну МОН України
Протокол № 7 від 29.05.2020 р.*

Рецензенти:

Чумак Віталій Лукич — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету.

Кузьмінський Євген Васильович — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігора Сікорського».

П27 Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : колективна монографія / за заг. ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ Успіху, 2020. 492 с.

ISBN 978-617-7324-38-5

Колективна монографія відображає результати актуальних наукових досліджень, розроблень, апробацій та практичного застосування у галузі біотехнології, хімічної технології шкіри та хутра, екології та товарознавства шкіряно-хутрової продукції.

Розглянуто питання розроблення та створення нових речовин та матеріалів для хімічних і біотехнологій, удосконалення процесів перероблення сировини біогенного походження, започаткування принципів раціонального природокористування та ресурсозбереження у технологіях виробництва шкіри та хутра, екологічних аспектів виробництва різнофункціональних матеріалів, удосконалення методів очищення промислових стоків, розширення асортименту та підвищення якості натуральних і синтетичних шкір.

Колективна монографія рекомендується для студентів, аспірантів, дослідників, науковців та експертів, що спеціалізуються у галузі біотехнології, хімічної технології та екології.

ISBN 978-617-7324-38-5

© КНУТД, 2020

© Світ Успіху, 2020

*Recommended for publication
by the Academic Council of Kyiv National University
of Technologies and Design of Ministry
of Education and Science of Ukraine
Protocol № 7 dated May 29 2020.*

Reviewers:

Chumak Vitaly Lukich — Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of National Aviation University

Kuzminskiy Yevgeniy Vasylyovych — Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Ecobiotechnology and Bioenergy of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Advanced materials and innovative technologies: Biotechnology, Applied Chemistry and Ecology : collective monograph / edited by Olena Mokrousova. Kyiv : Svit Uspichu, 2020. 492 p.

ISBN 978-617-7324-38-5

The collective monograph summarizes the results of current scientific research, development, testing and application in the fields of biotechnology, chemical technology of leather and fur, ecology and commodity science of leather and fur products. It is discussed the issues of development of new substances and materials for chemical and biotechnologies as well as improvement of biogenic raw materials processing along with the principles of rational environmental management and resource conservation in leather and fur technologies. Moreover, the ecological aspects of production of various functional materials, improvement of industrial wastewater treatment methods, expansion range and increasing the quality of natural and synthetic leathers were also considered.

Collective monograph is recommended for undergraduates and graduated students, researchers, scientists and experts in biotechnology, chemical technology and ecology.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. БІОТЕХНОЛОГІЯ.....	21
1.1 Розробка біотехнологічних продуктів на основі відходів колагенвмісної сировини.....	22
Ціла О. О., Ракша Н. Г., Галенова Т. І., Вовк Т. Б., Савчук О. М., Мокроусова О. Р., Остапченко Л. І.	
1.2 Alkaline and enzymatic keratin hydrolysates obtained from sheep wool.....	37
Mariana Daniela Berechet, Carmen Gaidau, Maria Stanca, Demetra Simion, Cosmin Alexe, Dana Gurau, Maria Râpă, Marius Becheritu	
1.3 The influence of surfactants in the context of novel biotechnologies, for elastin membrane preparation	54
Demetra Simion, Carmen Gaidau, Gabriela Paun, Daniela Berechet, Olga Niculescu, Maria Stanca	
1.4 К вопросу о возможности использования краевой обрезки лап северного оленя для получения белкового гидролизата...63	
Шалбуев Дм. В., Раднаева В. Д., Советкин Н. В.	
1.5 Отримання продуцента рекомбінантного фактора росту ендотелію судин.....	74
Окунев О. В., Горбатюк О. Б., Похолоenko Я. О., Іродов Д. М., Кордюм В. А.	
1.6 Біоактивні пептиди молозива як складові компоненти потенційного поліфункціонального парафармацевтика	80
Лич І. В., Моцар А., Волошина І. М.	
1.7 Регуляція клітинного циклу GC-1 spg I GC-2 spd	105
Шемедюк Н. П.	

1.8 Тіосульфонати: шляхи їх синтезу та перспективи застосування.....	116
Монька Н. Я., Василюк С. В., Баранович Д. Б., Стадницька Н. Є., Паращин Ж. Д., Хоміцька Г. М., Шиян Г. Б., Комаровська-Порохнявець О. З., Гавриляк В. В., Швед О. В., Мартирисян І. А., Бочарова О. В., Новіков В. П., Лубенець В. І.	
1.9 Біотехнологія калусної біомаси як метод збереження біорізноманіття лікарських рослин.....	137
Петріна Р. О., Загородня Д. С., Ільків Б.-В. В., Суберляк С. А., Князева К. С., Гавриляк В. В.	
1.10 Нанокосметика: плюси та мінуси	146
Гавриляк В. В., Федорова О. В., Петріна Р. О.	
1.11 Бактериоцини, синтезируемые <i>Lactobacillus</i>	158
Волошина І. Н., Красинько В. О., Бойко Т. О., Льч І. В., Шкотова Л. В.	
1.12 Основні ресурси хітину і хітозану грибного походження...178	
Нікітіна О. О., Нікіфорова Д. О.	
1.13 Біолюмінесцентне тестування та особливості тест-систем на основі люмінесцентних бактерій	188
Кондратюк О. О., Сидоренко Д. В., Грецький І. О.	
1.14 Сучасні біотехнологічні методи отримання колагену... 198	
Шидловська О. А.	
1.15 Особливості виділення колагену біомедичного призначення зі шкір ссавців	212
Майстренко Л. А.	
1.16 Особливості функціонування колагену в процесі загоєння ран	224
Юнгін О. С.	
1.17 Біотехнологічні аспекти розробки вірусних вакцинних препаратів	232
Жолобак Н. М.	

РОЗДІЛ 2. ПРИКЛАДНА ХІМІЯ	243
2.1 Articles made of sheep fur with therapeutic properties	244
Olga Niculescu, Carmen Gaidau, Demetra Simion, Mariana Daniela Berechet, Dana Gurau	
2.2 Бесхромовое дубление в присутствии солей цинка	254
Чурсин В. И.	
2.3 О возможности укрепления кожной ткани пушно-мехового сырья соединениями олигомерного характера	264
Островская А. В., Латфуллин И. И., Шагивалиева Р. Р., Щелокова В. С.	
2.4 Исследование влияния анионного ПАВ на подготовительные процессы обработки шкур кролика	275
Лутфуллина Г. Г., Петрова С. А., Хайрутдинова Р. И.	
2.5 Обработка меха высокочастотной плазмой пониженного давления	282
Баллыев С. Б., Шарифуллин Ф. С., Вознесенский Э. Ф.	
2.6 Оценка смачивающей способности композиций ПАВ	289
Лутфуллина Г. Г., Хайрутдинова Р. И., Петрова С. А.	
2.7 Исследование влияния плазменной модификации на гигиенические свойства кожи из шкур камбалы	296
Шорохов А. А., Тихонова В. П., Рахматуллина Г. Р., Туканова С. Х., Осетрова И. А.	
2.8 Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтмориленіту	305
Охмат О. А., Бондарева А. О., Мокроусова О. Р.	
2.9 Застосування модифікованих дисперсій монтмориленіту у хромзбережному дубленні шкір	314
Жалдак М. П., Мокроусова О. Р.	

2.10 Екологічно орієнтована технологія виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру	334
Данилкович А. Г., Романюк О. О., Ліщук В. І.	
2.11 Вплив старіння на властивості шкір, виготовлених із використанням полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот під час рідинного оздоблення	352
Майстренко Л. А., Андреева О. А., Мережко Н. В.	
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГІЯ ТА ТОВАРОЗНАВСТВО ШКІРИ І ХУТРА ..	371
3.1 Технологія очищення стічних вод фармацевтичних підприємств від антибіотиків.....	372
Саблій Л. А., Жукова В. С.	
3.2 Біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод шкіряного виробництва	384
Ребрикова П. А., Мокроусова О. Р.	
3.3 Вдосконалення методів очищення стічних вод від іонів хрому	393
Сакалова Г. В., Василінич Т. М., Петрук Г. Д.	
3.4 Товарознавча експертиза півпальто з хутряного велюру, що перебувало в експлуатації.....	407
Омельченко Н. В., Браїлко А. С., Лисенко Н. В.	
3.5 Модифіковані волокнисто-сітчасті матеріали типу «шкіркартон» на основі колагену та целюлози.....	422
Фордзюн Ю. І., Андреева О. А.	
3.6 Дослідження пластичності та формостійкості шкір, виготовлених за різних умов рідинного оздоблення.....	432
Первая Н. В., Андреева О. А.	
3.7 Стан ринку дитячого взуття та натуральних шкір для його виготовлення.....	441
Жалдак М. П., Мокроусова О. Р.	
3.8 Екошкіра: фейки та реальність	459
Касьян Е. Є.	

2.11 ВПЛИВ СТАРІННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ШКІР, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПІД ЧАС РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ

Майстренко Л. А.¹, Андрєєва О. А.¹, Мережко Н. В.²

¹ Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

² Київський національний торговельно-економічний університет, Україна
maystrenko.la@knutd.edu.ua, andrejevaolga@rambler.ru

Роботу присвячено дослідженню властивостей шкір, оброблених полімерними матеріалами на основі ненасичених карбонових кислот на різних стадіях рідинного оздоблення, до та після довготривалого зберігання у складських умовах. Встановлено позитивний вплив цих матеріалів на збереження властивостей еластичних шкір для верху взуття унаслідок природного старіння.

Ключові слова: шкіра, полімерні матеріали, властивості, старіння

Під терміном «старіння» розуміють процес зміни властивостей матеріалів під дією різноманітних фізико-хімічних факторів: кліматичних, агресивних середовищ тощо. Зазначений процес відбувається при зберіганні та експлуатації виробів і виявляється у зміні механічних властивостей та зовнішнього вигляду матеріалів: зниженні міцності, появи тріщин, усадки, липкості, зростанні жорсткості, зміні кольору тощо. При цьому під впливом фізико-механічних факторів у матеріалах можуть відбуватися процеси деструкції або, навпаки, структурування, міграції компонентів тощо. Найбільш поширеними при старінні вважають процеси деструкції, вони викликані дією фізичних (механічних, термічних, фотохімічних, ультразвукових, радіаційних) чинників та хімічних агентів (кисню, озону, вологи, агресивних середовищ) і супроводжуються обривом молекулярних ланцюгів, зниженням молекулярної маси. При вивченні

старіння матеріалів розглядають як комплексний вплив низки факторів, так і індивідуальний вплив кожного з них [1].

При зберіганні за сприятливих умов правильно вичинена натуральна шкіра є міцним довговічним матеріалом. З часом, як і будь-який білоквмісний матеріал, шкіра виявляє схильність до старіння, внаслідок чого знижуються її міцність, маса, площа, температура зварювання та вміст водовимивних речовин, підвищується кислотність. Суттєву роль при цьому відіграють умови зберігання. Так, наприклад, при зниженні відносної вологості повітря шкіра поступово висихає, її капіляри звужуються, через що відбувається зближення волокон колагену з утворенням нових та зміцненням або розривом наявних зв'язків у структурі дерми. Усе це призводить до усадки шкіри. При подальшому висиханні шкіра сильно деформується, стає жорсткою та крихкою. Особливо сильну руйнівну дію спричиняє сульфатна кислота, яка накопичується у шкірі внаслідок каталітичного перетворення сірчистого газу, який завжди присутній в атмосфері великих міст. Уміст у шкірі всього 1,0 % сульфатної кислоти спричиняє помітні руйнування навіть протягом місячного зберігання. І якщо у сухому стані шкіра здатна зберігатися досить довго, то після зволоження вона сильно руйнується [2].

Стійкість до дії кліматичних умов є важливою якісною характеристикою, шкіри та одержаних з неї виробів. Термін «світлопогода» об'єднує низку кліматичних факторів зовнішнього середовища (температуру, вологість повітря, дощ, вітер, сонячну радіацію, кисень), під дією яких відбувається старіння матеріалів. Для більшості матеріалів, що використовують у легкій промисловості, важливе значення має фотоокиснювальна деструкція, тобто руйнування під дією світла (в основному ультрафіолетових променів у короткохвильовій частині видимого світла) та кисню повітря. За наявності вологи процес руйнування матеріалів прискорюється.

Старіння матеріалів можна характеризувати з урахуванням таких чинників, як:

- зовнішні фактори, що викликають старіння;

- внутрішні фактори (хімічний склад, будова, спосіб виготовлення матеріалу);
- швидкість старіння (зміна показника за одиницю часу);
- коефіцієнт старіння (безрозмірне число, що показує зміни характерного показника за час старіння);
- зміна механічних властивостей матеріалів після старіння (зниження розриву навантаження при багаторазовому згині тощо).

За нормальних умов шкіра стійка до старіння, і протягом двох-трьох років показники її основних властивостей майже не змінюються. Під час зберігання відбувається невелике зменшення площі, товщини та маси шкіри. При відносній вологості повітря у приміщенні 80 % і температурі понад 25 °С властивості шкіри значно погіршуються: знижуються показники міцності та видовження, збільшується жорсткість, спостерігається деформація у вигляді короблення, з'являється пліснява. Поєднання високої вологості і температури сприяє гідролізу шкіри, чим пояснюється погіршення властивостей даного матеріалу. Певну роль відіграють окиснювальні процеси, що відбуваються у шкірі під дією повітря, яке містить пари кислоти. Процес старіння прискорюється і тоді, коли рН водної витяжки шкіри становить менше 3 [1].

Гідролітичне розщеплення поліпептидних ланцюгів волокнистого колагену відбувається, головним чином, через забруднення повітря парами кислоти, у той час, як окиснювальне розщеплення виникає через такі екологічні фактори, як тепло, світло та окиснювальні речовини у повітрі. Ці механізми можуть відбуватися як поодинокі, так і в поєднанні. За умов екстремального забруднення повітря буде домінувати гідролітичне руйнування. Окиснювальне розщеплення поліпептидних ланцюгів обумовлюється модифікацією бічних ланцюгів, особливо тих, що містять основні амінокислоти, зокрема аргінін, лізин, гідроксилізин, а також пролін та гідроксипролін. Це змінює баланс заряду між бічними ланцюгами колагену, спричиняючи ослаблення фізичної стійкості шкіри. А низьке значення рН, обумовлене наявністю кислоти, сприятиме подальшій дестабілізації [3–4]. При дослідженні процесу штучного старіння

виявлено [5], що під час окиснення відбувається зниження температури зварювання та межі міцності, а це вже свідчить про часткове роздублювання шкіряного напівфабрикату.

При зберіганні та експлуатації шкіряних матеріалів і виробів можливий вплив ферментів, плісневих грибів або бактерій. Старіння та руйнування матеріалів під дією біологічних агентів дістало назву «біохімічна корозія». Найкращі умови для розвитку бактерій створюються за температури понад 25 °С та відносній вологості повітря понад 80 %. Під впливом деяких мікроорганізмів, як правило, погіршуються зовнішній вигляд (з'являються плями, змінюється забарвлення) та механічні властивості матеріалів (підвищується жорсткість, знижується еластичність). При цьому у навколишнє середовище виділяються токсичні продукти життєдіяльності мікроорганізмів. За біостійкістю усі матеріали поділяють на три групи: фунгіцидні; фунгерентні, які не є живильним середовищем для плісневих грибів, однак, не перешкоджають їх розвитку; негрибкостійкі, які є живильним середовищем для плісневих грибів [1]. Більшість виробів із натуральної шкіри належить до третьої групи. Під впливом плісневих грибів зменшується міцність та вміст жирових речовин у шкірі, збільшується її жорсткість, з'являються плями на лицьовій поверхні.

Вплив живих мікроорганізмів на промислову білоквісну сировину природного походження, одержані з неї матеріали (натуральна шкіра, хутро, вовна) та виробу може істотно змінити їх споживчі властивості, у деяких випадках, призвести до повного руйнування. Властивості сировини можуть змінюватися при зберіганні, експлуатації та виробництві під впливом механічних, фізико-хімічних і біологічних факторів, викликаючи відповідні пошкодження. Негативний вплив факторів природного середовища на матеріали виражається сукупністю хімічних, фізичних і біологічних перетворень матеріалів, які відбуваються паралельно або послідовно, посилюючи один одного.

Агентами біопшкоджень сировини, матеріалів та готових виробів можуть бути мікробіологічні живі організми (бактерії, мікроскопічні гриби, синьо-зелені водорості), фітологічні (вищі

рослини, водорості, лишайники, мохи) і зоологічні: комахи (міль, жуки-шкіроїди, терміти, таргани) і тварини (гризуни — щури та миші) [6–7].

Під впливом діоксиду сірки або інших забруднюючих речовин в атмосфері на шкірі може утворитися червона пліснява. Зараження проходить у декілька етапів. Спочатку шкіра набуває рожевого кольору, який поступово темнішає, якщо розпад прогресує. Перша ознака хімічного розпаду — поява тріщин у тих місцях, що зігнулися в процесі експлуатації. У міру зношування матеріалу тріщини поширюються відкрито, основна тканина починає втрачати свою пружність, і, в решті решт, перетворюється на червонувато-коричневий порошок. Згодом весь об'єкт починає втрачати свою когерентність, більш тонкі частини розпадаються. Коли шкіра стає темно-червоною, вона знаходиться вже на завершальному етапі розпаду. Викликані червоною пліснявою деструкція та розпад мають незворотний характер. Проте можуть бути вжиті заходи для уповільнення хімічного розпаду, наприклад зберігання об'єкта у середовищі контрольованого повітря, де контакт із забруднювачами повітря зведений до мінімуму [8].

Вичинені шкіри та хутро чутливі до впливу, головним чином, мікроскопічних грибів. Встановлено, що шкіри хромового методу дублення володіють найвищим ступенем опору до впливу плісневих грибів, оскільки після оброблення жирувальними та деякими іншими хімічними матеріалами набувають певної гідрофобності. Крім того, задіяні у дубленні сполуки хрому мають певні антисептичні властивості, що теж відіграє певну роль у біостійкості шкіряного матеріалу. Однак, незважаючи на відносно високу стійкість до біопошкодження хромових шкір, небезпека розвитку мікроорганізмів у них повністю не виключається. До агентів біопошкодження, виділених із дубильних розчинів та поверхні напівфабрикату, належать бактерії *Bacillus mesentericus* та деякі гриби: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrisogenum*, *Penicillium cyclopium*. Тому на стадії хромового дублення застосовують різноманітні біоциди, наприклад пентахлорфенолят натрію та хлорамін В [9–10]. Для

надання біостійкості шкіряному напівфабрикату Вет-блю українськими вченими запропоновано препарат КА-23, одержаний на основі похідних карбамінової кислоти [11].

Біостійкість шкір алюмінієвого методу дублення досить низька внаслідок вимивання дубильних сполук алюмінію, що робить напівфабрикат та готовий виріб доступними для проникнення та активного розвитку мікроорганізмів у дермі. Однак застосування сполук алюмінію для додублювання, наприклад устілкової шкіри рослинного методу дублення, значно підвищує її опір до дії плісневих грибів. Слід зазначити, що підвищення витрати рослинних дубителів різко знижує біостійкість шкіри. Вплив мікроорганізмів, які як поживний субстрат використовують таніди, виявляється у вигляді гідролізу дубильних сполук, появи пігментних плям та жорсткості лицьового шару шкіри. Деяку бактерицидну та фунгіцидну дію виявляють таніди — похідні фенолів. Синтани, одержані з фенольної сировини, забезпечують певний захист шкіри від біопошкоджень, а от синтани з вуглеводневої сировини біоцидними властивостями не володіють. У шкіряній промисловості відомі випадки сильного ураження плісневими грибами напівфабрикату рослинного дублення з використанням синтанів, виготовлених з вуглеводневої сировини [10, 12].

Найбільш ефективний захист шкіряних матеріалів та виробів від біопошкоджень забезпечують такі біоцидні препарати, які здатні хімічно взаємодіяти з колагеном дерми. Це дає змогу припустити можливість отримання шкір з прогнозованими антимікробними властивостями через створення технологічно ефективних біоцидів на основі екологічно безпечних природних мінералів і полімерних гуанідинів, однак підтвердження даної гіпотези потребує додаткових досліджень [13].

На кафедрі біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну розроблено низку технологій із використанням водорозчинних полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот [14–17]. Мета даного дослідження — встановлення впливу умов рідинного оздоблення та процесу старіння на властивості еластичних шкір

хромового методу дублення, виготовлених з використанням цих матеріалів у рідинному оздобленні. Об'єктом дослідження є процес старіння шкір, а предметом — зміна властивостей шкір до покриття, виготовлених з використанням полімерів на різних стадіях рідинного оздоблення.

Матеріали та методи. У роботі використані традиційні хімічні та інструментальні методи аналізу шкіряного напівфабрикату [18–22], а також статистичного оброблення експериментальних даних, у т. ч. багатокритеріальної компромісної оптимізації [22]. При відбиранні проб для аналізу дотримувались правил, зазначених у ВЕМ [20] або відповідній нормативній документації [21].

Напівфабрикат Краст був отриманий у 2007 р. в умовах дослідного виробництва Харківського шкіряного підприємства ЗАТ «Більшовик». З метою одержання об'єктивних, достовірних даних групи комплектували за методом половинок, що чергуються [18–19]. До складу кожної групи входило вісім половинок. Основні характеристики застосовуваних у роботі полімерних матеріалів наведені у табл. 1.

Умови оброблення шкіряного напівфабрикату еластичних шкір хромового методу дублення для верху взуття з використанням різних полімерних матеріалів (ПМ) наведено у табл. 2.

У виробничих умовах за відомими технологічними схемами не завжди вдається визначити оптимальне поєднання технологічних факторів, за якими у кожному конкретному випадку можна максимально наблизитись до необхідних властивостей готової шкіри при мінімальній витраті хімічних реагентів. Розв'язання задач оптимізації та математичного моделювання складних технологічних систем має певну специфіку, зумовлену вузькою прикладною спрямованістю одержаних рішень або відсутністю достатньої інформації про ті взаємодії, які відбуваються у системі, що призводить до випадкового характеру зміни критеріїв оптимізації та деяких факторів, а також значної кількості показників якості та факторів, задіяних при оптимізації та моделюванні. Для пошуку оптимального або доцільного режиму технологічного процесу у науково-дослідних роботах застосовують різні статистичні методи оброблення

Таблиця 1 — Характеристика та основні показники полімерних матеріалів [14]

Характеристика, показник	Полімерний матеріал (ПМ)		
	продукт Кро	продукт ТР	продукт СР
Основа	малеїнова кислота	акрилова кислота	акрилова кислота
Зовнішній вигляд	переливчаста рідина флуоресцентного жовтого кольору	помаранчево-жовта, ледь переливчаста прозора рідина	безбарвна або світло-жовта в'язка рідина
Активність, %	15,0 ± 5,0	17,0 ± 3,0	29,0 ± 3,0
Розчинність у воді	повна	добра	добра
pH 10 %-го розчину	7,6 ± 0,5	5,7 ± 0,5	5,5 ± 1,0
Заряд	аніон	аніон	аніон
Сухий залишок, %	21,5	13,5	32,5
Густина, г/см ³	1,078	1,060	1,158
Відносна в'язкість	2,00	13,33	78,00

експериментальних даних. У цій роботі пошук більш раціональних параметрів рідинного оздоблення з використанням нових полімерних матеріалів здійснювали за методом багатокритеріальної оптимізації [22].

Результати дослідження. В умовах дослідного виробництва Харківського шкіряного підприємства ЗАТ «Більшовик» полімерні матеріали застосували на різних стадіях рідинного оздоблення Вет-блю з ялівки легкої: а) продукт СР у кількості 2,0 та 1,5 % після додублювання сполуками хрому та під час наповнювання-додублювання; б) продукти Кро і ТР — у кількості 1,0 та 2,0 % після жирування. Після цього дослідили вплив умов рідинного оздоблення на площу і товщину шкіри після сушіння. Було встановлено, що у разі використання полімерних матеріалів площа шкіри зменшилась у середньому на 17,3 %, а товщина зросла на 10,6–30,0 % (тобто у середньому на 18,4 %) щодо вихідного напівфабрикату Вет-блю. Загалом

Таблиця 2 — Умови оброблення напівфабрикату (1 серія дослідів)

Група	I стадія		II стадія		III стадія	
	після додублювання сполуками хрому		під час додублювання-наповнювання		після жирування	
	вид ПМ	витрата, %	вид ПМ	витрата, %	вид ПМ	витрата, %
6	CP	2,0	CP	1,5	Kpo	2,0
					TP	2,0
7	CP	2,0	CP	1,5	Kpo	3,0
					TP	2,0
3	Kpo	3,0	CP	1,5	CP	2,0
					TP	2,0
4	CP	2,0	Kpo	1,0	CP	1,5
					TP	2,0
5	CP	2,0	Kpo	2,0	CP	1,5
					TP	2,0
1	Kpo	1,0	CP	1,5	CP	2,0
					TP	2,0
2	Kpo	2,0	CP	1,5	CP	2,0
					TP	2,0

за збільшенням товщини окремі топографічні ділянки шкіри до покриття можна розташувати у такій послідовності (рис. 1): задня пашина > передня пашина > пола > точка Н > вороток.

Наступну серію дослідів присвятили відпрацюванню параметрів рідинного оздоблення з використанням продукту Kpo на сімох групах Вет-блю з ялівки легкої. Групи відрізнялись витратою (1,0–3,0 %) та стадією уведення полімеру: стадія I — після додублювання сполуками хрому; стадія II — під час наповнювання-додублювання; стадія III — після жирування (табл. 3). За основу технології обрали технологію виробництва еластичних шкір хромового методу дублення для верху взуття із сировини ВРХ.

В усіх групах шкіри отримали високу органолептичну оцінку: мали чисту, гладку лицьову поверхню, приємний гриф, були наповненими та м'якими. Результати хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань шкір до покриття, виготовлених з використанням продукту Kro, наведено у табл. 4–5.

У подальшому дослідили вплив процесу старіння на властивості еластичних шкір хромового методу дублення, виготовлених без заключного покриття з використанням продукту Kro на різних стадіях рідинного оздоблення.

Вплив природного старіння на хімічний склад шкір. Після зберігання протягом десяти років у складських умовах шкіри

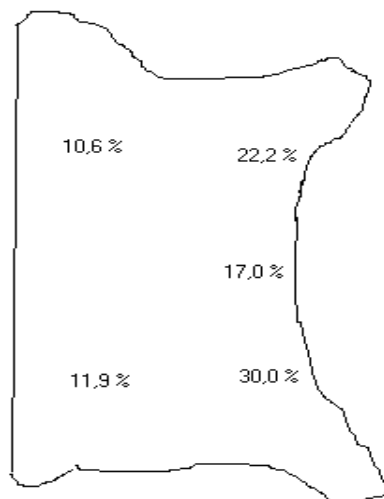


Рисунок 1 — Підвищення товщини шкіри до покриття щодо напівфабрикату Veg-блю

Таблиця 3 — Умови оброблення напівфабрикату (2 серія дослідів)

Група	Стадія введення ПМ	Вид та витрата ПМ		Загальна витрата ПМ, %
		продукт	витрата, %	
1'	I — після додублювання сполуками хрому	Kro	1,0	6,5
2'			2,0	7,5
3'			3,0	8,5
4'	II — під час додублювання-наповнювання	Kro	1,0	6,5
5'			2,0	7,5
6'	III — після жирування	Kro	2,0	7,5
7'			3,0	8,5

Таблиця 4 — Показники хімічного аналізу Крост до зберігання

Показник	НД**	Значення показника при використанні Крост						
		I стадія			II стадія		III стадія	
		1,0 %	2,0 %	3,0 %	1,0 %	2,0 %	2,0 %	3,0 %
Масова частка, % : волога	12,0– 16,0	16,0	15,3	16,2	16,1	16,1	15,9	16,1
– оксид хрому	не < 4,3	4,6	5,0	5,7	5,4	4,8	4,8	5,4
– речовини, що екстрагуються орг. розчинниками*	3,7–10,0	8,1	7,6	6,0	7,6	7,4	8,1	7,9
– голинна речовина*	–	64,0	64,5	62,6	60,6	64,0	64,3	62,9
– полімер*	–	9,4	8,1	8,5	10,3	9,6	8,6	7,8

Примітка: * на абсолютно суху речовину; ** ТУ 17-06-12-76

Таблиця 5 — Фізико-механічні показники Крост до зберігання

Показник	НД**	Значення показника при використанні Крост						
		I стадія			II стадія		III стадія	
		1,0 %	2,0 %	3,0 %	1,0 %	2,0 %	2,0 %	3,0 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Товщина, мм	0,7...> 2,8	1,33	1,35	1,61	1,41	1,39	1,42	1,62
Межа міцності при розтягу, 10 МПа	не < 1,3	0,98	1,37	1,58	1,76	1,67	1,57	1,09
Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	не < 1,1	0,98	1,37	1,52	1,48	1,65	1,52	1,06
Видовження при напруженні 10 МПа, %	30–40	34,7	37,0	47,3	43,0	40,6	45,0	48,0
Жорсткість, Н	не > 0,30	0,27	0,28	0,27	0,26	0,28	0,25	0,27
Повітропроникність, см ³ /см ² · год	–	608	683	703	581	608	800	747
Паропроникність, %	–	25,7	59,7	47,7	39,1	31,6	56,3	53
Пористість, %	–	69,6	66,3	58,6	58,3	69,6	57,4	58

Примітка: ** ТУ 17-06-12-76

в усіх групах отримали високу органолептичну оцінку, оскільки мали чисту, гладку лицьову поверхню, приємний гриф, були наповненими та м'якими без слідів плісняви на лицьовій чи бахтарм'яній поверхнях (рис. 2).

Для виявлення відповідності хімічного складу шкір після зберігання вимогам нормативної документації було визначено їх найважливіші показники (табл. 6). Встановлено, що всі групи за рівнем показників хімічного аналізу відповідають нормативній документації для даного виду шкір. Однак після зберігання у всіх групах спостерігається зменшення вмісту основних складових: вологи — на 14,3–28,6 %; оксиду хрому — на 1,9–3,4 %; речовин, що екстрагуються органічними розчинниками — на 22,3–53,8 %; голинної речовини — на 5,4–32,4 % (рис. 3).

Зменшення вмісту вологи — закономірний процес, який відбувається при зберіганні шкіри. При висиханні шкіри капіляри звужуються, унаслідок чого відбувається зближення волокон колагену, утворюються додаткові зв'язки між функціональними групами білка, зміцнюються водневі зв'язки. Зменшення вмісту речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, у 1,3–2,2 раза можна пояснити процесами їх окиснення та деструкції внаслідок тривалого зберігання напівфабрикату. Однак цей показник все одно знаходиться в межах, що регулюються нормативною документацією. Зміна в менший бік вмісту голинної речовини обумовлена, скоріш за все,



Рисунок 2 — Фото лицьової та бахтарм'яної поверхонь шкір після зберігання

Таблиця 6 — Показники хімічного аналізу шкір після зберігання

Показник	НТД	Значення показника при використанні Kro						
		I стадія			II стадія		III стадія	
		1,0 %	2,0 %	3,0 %	1,0 %	2,0 %	2,0 %	3,0 %
Масова частка, % : волога	12,0– 16,0	11,8	12,3	11,8	11,9	11,5	13,6	11,9
– оксид хрому *	не < 4,3	4,5	4,8	5,5	5,3	4,7	4,7	5,3
– речовини, що екстрагуються орг. розчинниками *	3,7– 10,0	3,7	5,7	3,7	4,7	3,5	5,1	6,1
– голинна речовина *	–	47,2	54,6	52,6	57,4	46,0	60,4	42,6
pH хлоркалієвої витяжки	–	4,6	4,6	4,7	4,8	4,7	5,4	4,7

Примітка: * на абсолютно суху речовину

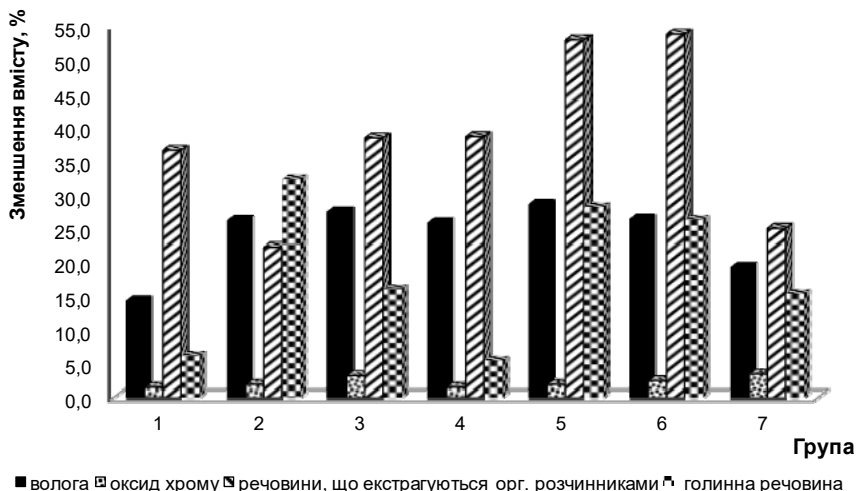


Рисунок 3 — Зменшення показників хімічного аналізу шкір внаслідок зберігання

гідролітичним розривом поліпептидних ланцюгів, спричиненим окиснювальними процесами, що відбуваються у шкірі під дією кисню повітря. Також цьому сприяє вільна сульфатна кислота, яка утворюється у шкірі хромового методу дублення при зберіганні внаслідок виходу з внутрішньої сфери хромових комплексів. Незначне зменшення вмісту оксиду хрому (до 3,4 %) знаходиться в межах похибки експерименту й істотно вплинути на зміну властивостей напівфабрикату при зберіганні не може.

Достатньо високе значення показника рН хлоркалієвої витяжки свідчить про те, що при зберіганні у структурі дерми не вивільнилося великої кількості сульфатної кислоти. Тобто використання продукту Kro — полімерного матеріалу на основі малеїнової кислоти, який здатний взаємодіяти з комплексами хрому [23, 24], сприяє міцній фіксації сульфат-аніонів у внутрішній сфері хромових комплексів.

Вплив природного старіння на фізико-механічні та гігієнічні властивості шкір. Після десятирічного зберігання шкір встановлено погіршення всіх показників їх фізико-механічних та гігієнічних властивостей, крім показника гідротермічної стійкості (табл. 7, рис. 4).

Так, межа міцності при розтягу зменшилась на 0,6–29,3 %, крім групи 2', для якої цей показник не змінився. Видовження при напруженні 10 МПа зменшилось на 1–58 % для всіх груп; жорсткість збільшилась на 3,7–42,0 % для груп 1'–5', для груп 6' та 7' цей показник не змінився. Повітропроникність у всіх дослідних групах зменшилась на 0,8–37,9 %; паропроникність — на 2,7–44,6 %; пористість незначно зросла (на 0,9–16,4 %).

Оскільки при зберіганні відбувається гідроліз пептидних зв'язків у структурі дерми, спостерігається зменшення міцності шкіри (показника межі міцності при розтягу). Зближення поліпептидних ланцюгів внаслідок висихання шкіри погіршує її пружно-пластичні властивості, а саме: зменшується видовження при напруженні 10 МПа, збільшується жорсткість (рис. 5, 6).

Найменша зміна жорсткості спостерігається у групах 3', 6' та 7', у яких передбачено використання продукту Kro після додублювання сполуками хрому, причому значення цього

Таблиця 7 — Фізико-механічні показники шкір після зберігання

Показник	НТД	Значення показника при використанні Кго						
		I стадія			II стадія		III стадія	
		1,0 %	2,0 %	3,0 %	1,0 %	2,0 %	2,0 %	3,0 %
Товщина, мм	0,7 > 2,8	1,3	1,3	1,6	1,4	1,4	1,4	1,6
Межа міцності при розтягу σ , 10 МПа	не < 1,3	0,87	1,31	1,52	1,76	1,18	1,56	0,86
Напруження при появі тріщин лицьового шару σ_s , 10 МПа	не < 1,1	0,87	1,3	1,52	1,45	1,16	1,44	0,86
Видовження при напруженні 10 МПа, %	30–40	32	30,5	32,5	25	26	30	20
Видовження при розриві, %	–	75	69	82	72	63	79	61
Жорсткість, Н	не > 0,30	0,27	0,28	0,28	0,37	0,35	0,31	0,36
Повітропроникність, см ³ /см ² · год	–	550	635	515	546	603	643	464
Паропроникність, %	–	25	49,2	42,8	35,4	28,6	31,2	47,5
Пористість, %	–	71,5	67	68,2	65,45	70,2	58,2	64,45
Температура зв'язування, °С	–	117	118	116	120	116	117	118
Час поглинання краплі води, хв	–	13,8	17,2	17,5	18,5	20,5	12,7	17,3
Узагальнена цільова функція	–	0,117	0,100	0,103	0,148	0,148	0,153	0,164

показника для згаданих груп знаходиться у регламентованих межах навіть після десяти років зберігання.

Визначення раціональних параметрів рідинного оздоблення. Остаточо визначитись з параметрами оброблення за наявності нових полімерних матеріалів, використання яких сприяють отриманню стійких до старіння шкір, допомогло застосування методу багатокритеріальної компромісної оптимі-

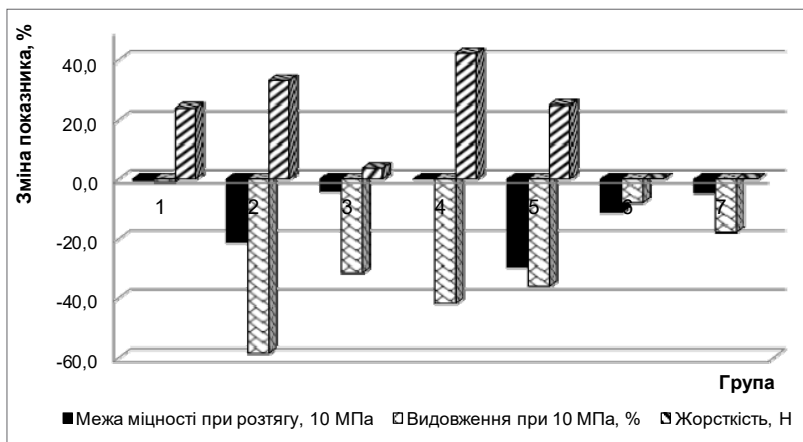


Рисунок 4 — Зміна фізико-механічних показників шкіри унаслідок зберігання

зації. Як критерії було обрано показники шкіри, які зазнають найбільших змін при старінні: рН хлоркалієвої витяжки, вміст голиної речовини, межа міцності при розтягу та жорсткість. Після виконаних розрахунків найбільш оптимальне значення узагальненої цільової функції встановлено у групах 7', 3' та 6',

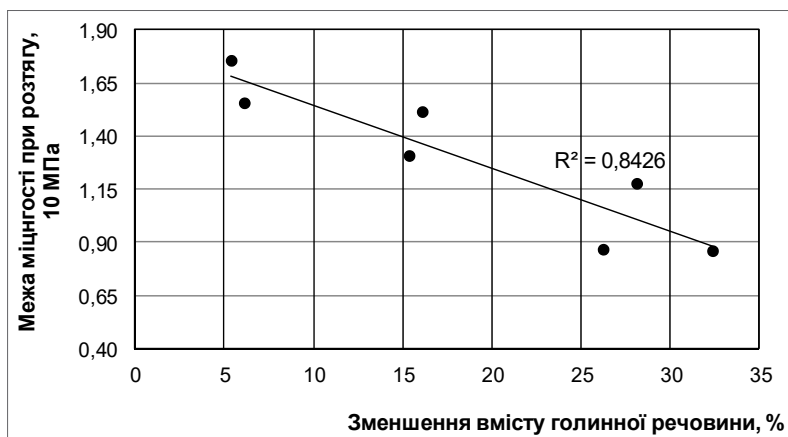


Рисунок 5 — Вплив зменшення вмісту голиної речовини на міцність Красту після зберігання

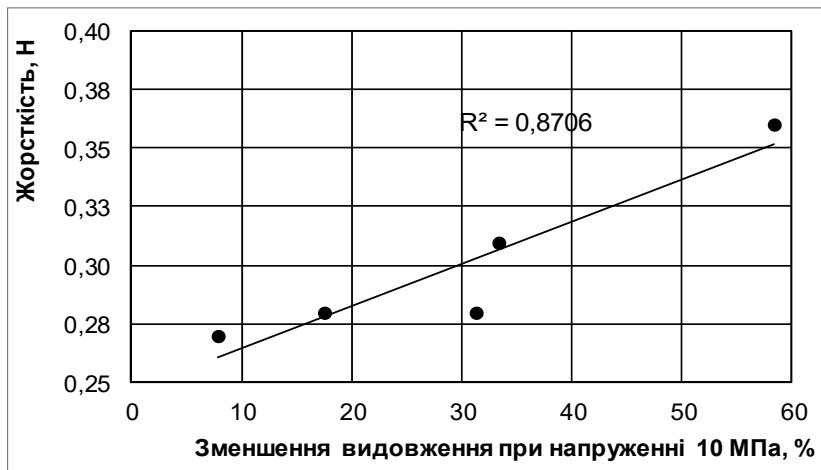


Рисунок 6 — Вплив зменшення відносного видовження на жорсткість Красту після зберігання

у яких шкіра має найбільш високі показники, що свідчить про збереження її властивостей при природному старінні (табл. 7).

Найкращими виявилися групи, які передбачають використання полімерного матеріалу на основі малеїнової кислоти на I стадії — після подублювання сполуками хрому.

Отримані результати можна пояснити характером відкладання полімерного матеріалу в дермі, особливостями його взаємодії з колагеном та іншими застосованими хімічними реагентами (насамперед сполуками хрому) з формуванням просторової, так званої «каркасної» структури за рахунок утворення міцних й водночас гнучких зв'язків.

Висновки. Аналіз літератури свідчить про те, що при зберіганні шкіряних матеріалів та виробів найбільш вагомими чинниками, що впливають на їх стан, є вихідні властивості цих об'єктів і такі зовнішні фактори, як температура та відносна вологість повітря, ультрафіолетове випромінювання, наявність у повітрі парів сірчистого газу, можливість біоураження. За результатами експерименту встановлено, що завдяки своїй хімічній природі та фізико-хімічним властивостям полімерні

матеріали на основі ненасичених карбонових кислот здатні позитивно впливати на формування структури та показники шкіри, а у разі використання продукту Кро — полімеру на основі малеїнової кислоти — ще й на збереження її якості при тривалому (протягом десяти років) зберіганні. При цьому, незважаючи на зменшення показників хімічного аналізу, фізико-механічних та гігієнічних властивостей, у більшості випадків ці показники знаходяться в межах, що регулюються нормативною документацією для еластичних шкір для верху взуття.

Отже, проведені дослідження підтвердили доцільність застосування сучасних полімерних матеріалів у виробництві еластичних шкір та їх позитивний вплив на збереження властивостей останніх внаслідок природного старіння. Найкращі результати одержано у разі застосування 1,0–3,0 % полімерного матеріалу на основі малеїнової кислоти під час додублювання сполуками хрому. Не наведені у цій публікації результати виявили доцільність використання і похідних акрилової кислоти, але на більш пізніх стадіях рідинного оздоблення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Смелков В. К. *Материаловедение: учеб. пособие.* Витебск: УО «ВГТУ», 2005. 300 с.
2. Хазова С. С. Характеристика кожи и пергамена как субстрата для микроорганизмов. *Биоповреждение документов.* СПб.: РНБ, 2009. С. 86–96.
3. Larsen R. The chemical degradation of leather. *Conservation of cultural heritage.* 2008. № 11. P. 899–902.
4. Wouters J., Clayes J., Lamens K., Bos M. V. *Microanalysis of Parchmen.* Archetype Publications / Ed. R. Larsen. London. 2002. P. 13.
5. Плаван В. П., Міу Л. Дослідження впливу підготовки голини до безхромового дублення на формування стійкості шкіри до старіння. *Вісник КНУТД,* 2009. № 5(49). С. 161–168.
6. Wokerley D. *Microbial corrosion in UK industry.* Chemistry and Industry. 1979. № 19. P. 656–658.
7. Eggins H. O. W, Exley T. A. *Biodeterioration and biodegradation Intern. Biodeterior. Bull.* 1980. Vol. 16, № 2. P. 53–56.
8. Dirksen V. *The Degradation and Conservation of Leather.* Journal of Conservation and Museum Studies. 1997. № 3, P. 6–10.
9. Горячев С. Н. *Экологичность и качество пушно-мехового сырья: исследование, технология, практика.* М.: Издательский дом «Меха мира», 1999. 48 с.

10. Чурсин В. И. Бицидные добавки и методы предотвращения биоповреждений кожи и дубильных материалов. Сборник материалов конференции «Экологические проблемы биодegradации промышленных, строительных материалов и отходов производства». Пенза, 1998. С. 6–9.

11. Качан Р. В., Андреева О. А. Сучасний підхід до розробки антисептичних засобів для шкіряно-хутрового виробництва. Вісник Хмельницького національного університету. 2007. Т. 1. № 6. С. 61–65.

12. Смирнов В. Ф. Биодеструкция натуральных кож и кожаной ткани и защита их от биоповреждений. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по биоповреждениям. Нижний Новгород, 1991. 71 с.

13. Козарь О. П., Гречаник Ю. В., Петрус Б. Б., Возняк Б. Аналіз теоретичних передумов біопошкоджень шкіряних матеріалів і виробів із них. Технологический аудит и резервы производства. 2016. № 2/4(28). С. 42–48.

14. Лук'янець Л. А., Андреева О. А., Антипов О. В. Дослідження властивостей хромових шкір, наповнених сучасними полімерними матеріалами. Вісник КНУТД, 2008. № 5(43). С. 81–85.

15. Maistrenko L. A., Andreyeva O. A. 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] / edited by G. Paraska, J. Kowal. Lodz: 2012. P. 24–33.

16. 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. 3. P. 193–202.

17. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. Proceedings of the 6th International Conference «ICAMS2016 Advanced Materials and Systems». Bucarest: 2016. P. 369–374.

18. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. М.: Инфра-М, 2016. 175 с.

19. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1982. 310 с.

20. ВЕМ. Химико-аналитический контроль в кожевенном и дубильно-экстрактовом производстве. М.: Гизлегпром, 1955. Ч. II. 483 с.

21. Кожа. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1988. 175 с.

22. Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра: Монографія. К.: КНУТД, 2007. 190 с.

23. Майстренко Л. А., Андреева О. А. ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерних сполук нового покоління. Повідомлення 1. Вестник ХНТУ, 2011. № 4(43). С. 143–147.

24. Майстренко Л. А., Андреева О. А. ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерних сполук нового покоління. Повідомлення 2. Вестник ХНТУ, 2012. № 2(45). С. 79–81.