

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет технологій та дизайну

І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова

## **ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ШКІРЯНІ МАТЕРІАЛИ**

Монографія

За редакцією

доктора технічних наук, професора А. Г. Данилковича

УДК 675.026.22:658.589

ББК 37.252

Г-85

*Друкується за рішенням вченої ради КНУТД  
Протокол № 10 від 25 червня 2013 року*

*Рецензенти: Астрелін І. М. – доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України, Дійсний член Американського хімічного товариства, Національний технічний університет України «КПІ»*

*Алимов О. М. – доктор економічних наук, професор, академік НАН України, Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії в галузі науки і техніки, академік Академії економічних наук*

**Грищенко І. М.**

Г-85 Поліфункціональні шкіряні матеріали: монографія / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2013. – 268 с.

Монографію розраховано на викладачів, науковців, аспірантів і студентів профільних вищих навчальних закладів, фахівців шкіряної та хутрової галузей легкої промисловості.

У монографії наведено результати наукових досліджень перетворення капілярно-пористої структури дерми шкур на основних стадіях переробки сировини в шкіру та ефективні технології дублення, додублювання і наповнювання при виготовленні поліфункціональних шкіряних матеріалів. Розглянуто методологічні основи і роль наукових досліджень в організації, функціонуванні та перспективному розвитку шкіряного виробництва. Видання може бути використано при розробці нових і вдосконаленні існуючих технологій шкіряного виробництва.

УДК 675.026.22:658.589  
ББК 37.252

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

ISBN 978-966-136—098-2

© І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович,  
О. Р. Мокроусова, 2013  
© Видавництво

## ЗМІСТ

	ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	4
	ПЕРЕДМОВА .....	5
1	СТРУКТУРА ДЕРМИ ШКУР ТВАРИН .....	7
1.1	Особливості колагенової структури дерми .....	7
1.2	Геометричне моделювання трансформації колагенової структури дерми .....	10
1.3	Перетворення капілярної пористої структури дерми .....	16
2	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ КАПІЛЯРНО- ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ДЕРМИ .....	33
2.1	Електроповерхневі властивості колагену дерми .....	33
2.2	Енергетичні особливості колоїдно-хімічних процесів в системі «колаген дерми–хімічні реагенти» .....	50
3	СУЧАСНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІРИ .....	69
3.1	Обґрунтування ролі електроповерхневих явищ в процесах формування структури колагену дерми .....	71
3.2	Колоїдно-хімічні особливості структурних перетворень алюмосилікатних мінералів при їх модифікації сполуками хрому .....	84
4	ЕКОЛОГІЧНО ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРИ ...	104
4.1	Обґрунтування вибору високодисперсних мінералів для ефективного формування структури колагену дерми .....	106
4.2	Взаємодія алюмосилікатів з колагеном дерми .....	113
4.3	Технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням дисперсій монтморилоніту .....	123
4.4	Технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату органомінеральною композицією .....	141
4.5	Технологія емульсійного жирування з використанням твердого емульгатора на основі модифікованого монтморилоніту .....	150
5	МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТАЛОГО РОЗВИТКУ ШКІРЯНОГО ВИРОБНИЦТВА .....	173
5.1	Основні аспекти організації шкіряного виробництва .....	173
5.2	Економіко-екологічні аспекти розвитку сучасного промислового виробництва .....	193
5.3	Роль наукових досліджень в організації і ефективному функціонуванні виробництва шкіряних матеріалів .....	214
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	249

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

А*	– постійна Ван-дер-Ваальса-Гамакера
АГК-ММТ	– алюмінійгідроксокомплексний-монтморилоніт
АДМ	– аніонна дисперсія мінералу
АМК	– акрилово-мінеральна композиція
БЕТ	– метод Брунауера–Емметта–Теллера
ВДВ	– Ван-дер-Ваальсові зв'язки
ВДМ	– високодисперсні мінерали
ГОХ-ММТ	– гідроксохромовий-монтморилоніт
ДЛФО	– теорія агрегативної стійкості колоїдів Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека
ЖМК	– жирувально-мінеральна композиція
ЖМКГ	– жирувально-мінеральна композиція з гідрофобізуючим ефектом
ІЕТ	– ізоелектрична точка
К	– коефіцієнт структурних сил
КДМ	– катіонна дисперсія мінералу
ККМ	– критична концентрація міцелоутворення
ЛСН	– лігносульфонат натрію
МБ	– метиленовий блакитний
МДМ	– модифікована дисперсія монтморилоніту натрієвими солями
ЕКП	– метод еталонної контактної порометрії
ММ	– молекулярна маса
ММТ	– монтморилоніт
Na-ММТ	– натрій-монтморилоніт
НТД	– нормативно-технічна документація
ОМС	– органо-мінеральний склад
ОСХ	– основний сульфат хрому
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПЕШ	– подвійний електричний шар
РЖ	– риб'ячий жир
РЕОР	– речовини, що екстрагуються органічними розчинниками
СЕК	– структурний елемент колагену
СЖ	– суміш жирів
СО	– соняшникова олія
ТЕ	– твердий емульгатор
ТНЗ	– точка нульового заряду
ЦКРП	– центральний композиційний рототабельний план
ЯЖ	– яловичий жир

## ПЕРЕДМОВА

В умовах зростаючого дефіциту матеріальних ресурсів і техногенності сучасного виробництва актуальною проблемою є розробка й впровадження ресурсозбережних, екологічно орієнтованих технологій, зокрема виробництва поліфункціональних шкіряних матеріалів, а також вдосконалення методології сталого розвитку підприємства в умовах глобалізації ринкової економіки. Оскільки технології переробки шкіряної сировини є техногенними і відрізняються багатостадійністю з використання значної кількості хімічних реагентів та матеріалів, в тому числі шкідливих, переважно імпортного виробництва [1, 2], то для зниження собівартості та підвищення конкурентоспроможності продукції стратегічним напрямком розвитку шкіряно-взуттєвого, шкіргалантерейного та інших сфер виробництва, пов'язаних з вирокистанням шкіряних матеріалів, є проведення системних досліджень в цьому напрямі та розробка екологічно чистих, ресурсозбережних технологій виробництва шкіряних матеріалів з натуральної сировини. В зв'язку з цим основна увага у цій монографії приділена зменшенню витрат шкідливих реагентів та їх заміщенню природними матеріалами національного походження, удосконаленню системи управління якістю виробництва і стратегії підвищення конкурентоспроможності підприємства та ефективності його роботи в економічній, соціальній і екологічній сферах діяльності.

При цьому формування комплексу властивостей еластичних поліфункціональних шкіряних матеріалів безпосередньо пов'язано з після дубильними особливостями фіксації структури шкіряного напівфабрикату в напрямі збереження уже фібрилізованої структури біополімеру. В цьому відношенні, як показали результати проведених досліджень, досить перспективним може бути використання в дубильно-наповнювальних обробках модифікованих природних високодисперсних алюмосилікатів як хімічно активних наповнювачів та пігментів.

В монографії приділено увагу економіко-екологічним аспектам ефективності розроблених технологій виробництва шкіряних матеріалів, проведено їх комплексну оцінку ресурсоемності та екологічної чистоти. Результативність роботи шкіряних підприємств, поряд з технологічним рівнем розроблених і впроваджених технологій, визначається ефективністю управління виробництвом, стратегією конкурентоздатності підприємств та станом внутрішнього і зовнішнього ринків. Підвищення ефективності роботи підприємств базується на дослідженнях і моніторингу впливів багатьох факторів мікро- і макросередовища, які знаходяться в безпосередньому і динамічному зв'язку. Сталий розвиток підприємств шкіряної галузі передбачає утворення кластерних об'єднань, що включають територіально розташовані й сировинно пов'язані між собою промислові підприємства, науково-дослідні інститути, вищі навчальні заклади та органи державної влади. Монографію написано Грищенком І. М. (розділ 5), Данилковичем А. Г. (розділ 1), Данилковичем А. Г. Мокроусовою О. Р. (розділ 4), Мокроусовою О. Р. (розділи 2, 3).

Всі зауваження і побажання щодо монографії просимо направляти на адресу: Київський національний університет технологій та дизайну, 01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2.

## 1 СТРУКТУРА ДЕРМИ ШКУР ТВАРИН

Отримання високоякісної шкіри в результаті технологічних обробок досягається шляхом фізичних та хімічних перетворень колагену дерми шкур тварин, що проявляються, в першу чергу, в суттєвих змінах її капілярно-пористої структури [3-10]. Формування капілярно-пористої структури супроводжується руйнуванням різного роду зв'язків між структурними елементами білка та утворенням нових зв'язків шляхом дії хімічних реагентів. В результаті таких змін шкіряний матеріал набуває складної капілярно-пористої структури, високої пористості та значної питомої поверхні, що забезпечує йому належні функціональні властивості. В зв'язку з цим, зміни та перетворення ієрархічної будови колагену дозволяють оцінити ефективність технологічних процесів відповідно до використовуваних хімічних реагентів та цілеспрямовано регулювати процес формування структури шкіри.

### 1.1 Особливості колагенової структури дерми

Особливості будови колагену дозволяють цілеспрямовано змінювати та перетворювати його волокнисту структуру під час технологічних обробок та впливати на пористість, колоїдно-хімічні, фізико-механічні та структурні властивості з урахуванням цільового призначення шкіряного матеріалу [11-18].

На підставі сучасних уявлень колаген дерми характеризується багаторівневою ієрархічною структурою [19-27]. При цьому нижні рівні її структури сприяють утворенню верхніх. Нижнім рівнем є послідовне розташування амінокислотних залишків в поліпептидних ланцюгах білкових макромолекул, а верхнім – дерма шкіри тварини [21]. Між цими рівнями структури існує ряд інших (табл. 1.1). Так, просторове об'єднання поліпептидних ланцюжків в потрійну спіраль являє собою – макромолекулу. Угрупування суміжних та розташованих паралельно по п'ять макромолекул утворюють мікрофібрилу, а їх об'єднання – фібрилу, діаметр якої не перевищує 200 нм. Фібрили, відповідно, організують наступний структурний рівень первинних волокон з діаметром в обводненому стані приблизно  $5 \cdot 10^3$  нм, об'єднання яких в пучки відповідає агрегатам. Просторова організація пучків волокон являє собою структуру дерми [22]. По мірі переходу від проміжних утворень колагену до дерми втрачається принцип паралельності упакування окремих структурних елементів – поліпептидні ланцюжки, макромолекули, мікрофібрили, фібрили тощо.

Таблиця 1.1 – Структурні рівні колагену

Структура	Рівень структури	Елементи структури	Середній розмір елементів, нм
Молекулярна	Молекула	Поліпептидні ланцюжки молекулярною масою 300 000	
	Макромолекула	Просторове розташування окремих поліпептидних спіралей в потрійній конформації	~ 1,5
Надмолекулярна	Мікрофібрила	Конформація 5 макромолекул	~ 3–5
	Фібрила	Об'єднання 900-2000 мікрофібрил	~ 50–200
Надфібрилярна	Первинне волокно	Утворення з 900-1000 фібрил	~ 5 000
	Вторинне волокно (пучки волокон)	Агрегати з 30-300 первинних волокон	~ 200 000
	Дерма	Переплетення пучків елементарних волокон з орієнтацією в різних напрямках	

Кожний структурний рівень дерми утворює визначну кількість капілярів та пор. Враховуючи це, дерма, як пористий матеріал, включає пори різних розмірів, які змінюються в межах від 1 до  $200 \cdot 10^3$  нм та формують мікро- ( $r_{пор} \leq 1$  нм), мезо- ( $1 \text{ нм} \leq r_{пор} \leq 200$  нм) та макропористу ( $r_{пор} \geq 200$  нм) [28, 29] структуру. Відсотковий вміст пор різного діаметру змінюється в широких межах і залежить від фізико-хімічних обробок та технологічних впливів застосовуваних реагентів [30-33]. Молекулярний рівень структури дерми організований макромолекулами товщиною  $\approx 1,5$  нм з триплетів поліпептидних ланцюгів, надмолекулярний – мікрофібрилами розміром  $\approx 3-5$  нм і надфібрилярний – первинними та вторинними волокнами чи пучки [22].

З позиції впливу хімічних реагентів на структурні перетворення біополімеру, важливим аспектом є реакційна здатність колагену [12-16, 23]. Вона обумовлена присутністю в бічних ланцюгах макромолекул різнофункціональних груп: карбоксильних, аміно- та гідроксильних тощо. Через це в колагеновій структурі можуть утворюватись різні за природою та розташуванням зв'язки – поздовжні внутрішньоланцюжкові та внутрішньомолекулярні, поперечні міжланцюжкові та внутрішньомолекулярні, поперечні міжланцюжкові та міжмолекулярні [19, 22].

В структурі колагену існують відповідно упорядковані гідрофобні та неупорядковані гідрофільні зони [19-22]. Гідрофобні чи кристалічні ділянки колагенової структури вміщують неполярні залишки амінокислот з вуглецевими бічними ланцюжками. Гідрофільні ділянки є аморфними і вміщують амінокислотні залишки з полярними бічними ланцюжками. До того ж гідрофільно-гідрофобна поверхня структурних елементів колагену вкрита водорозчинними глобулярними білками, які мають бути видаленими в процесі перетворення шкіри тварини в шкіру. Присутність в структурі колагену таких зон суттєво впливає на характер взаємодії білка з хімічними реагентами та їх дифузійну відповідність з розмірами та сумісністю з колагеном дерми [34-36]. Такі структурні уявлення відіграють суттєву роль в розумінні формування об'єму дерми, фіксації її структури та пористості [37-43].

Особливості шкіряної сировини та готової шкіри, що пов'язане з постадійним формуванням останньої, обумовлюються пористістю, кількістю білкової речовини в одиниці об'єму, середнім кутом нахилу пучків до поверхні дерми, числом міжмолекулярних містків та міцністю когезійних зв'язків суміжних елементів мікроструктури [44]. Всі ці фактори впливають на механічні властивості готової шкіри. Пористість визначається ступенем розділення структурних елементів колагену та формуванням об'єму дерми. В процесі переробки шкур тварин відбуваються динамічні порушення різного виду зв'язків між структурними елементами біополімеру та виникнення нових зв'язків під дією хімічних реагентів [19, 20].

Нативна дерма складається на 25 % з колагену та на 70 % з води, що свідчить про значний вологовміст біополімеру. Взаємодія колагену з водою є результатом гідратації, дифузійного набухання, змочування та капілярної конденсації [20-23]. При набуханні у воді елементи структури дерми збільшуються в об'ємі, а проміжки між ними зменшуються. Під час повітряного висушування необробленої дерми відбувається її гомогенізація в результаті склеювання структурних елементів, що призводить до зникнення пор. Підтвердженням цьому служить той факт, що питома маса колагену за результатами ртутної порометрії відповідає його дійсній питомій масі [23]. Використання збезводнюючих органічних рідин дозволяє уникнути гомогенізації дерми, що попереджує звуження пор, але не може запобігти зближенню макромолекул колагену [45]. Як показали дослідження шкіри волюмометричним методом [30] загальний об'єм пор після збезводнення етиловим спиртом нативної структури складає 43,7 %, що відповідає об'єму відкритих пор.

Таким чином, отримана зі шкіри тварин шкіра характеризується складною структурою, високою пористістю та значною питомою поверхнею, що надає їй ряд необхідних експлуатаційних, гігієнічних та споживних властивостей [43, 37-52].

## 1.2 Геометричне моделювання трансформації колагенової структури дерми

Ефективність кожного технологічного процесу переробки шкіряної сировини в матеріал полягає в досягненні оптимального стану мікро-, мезо- та макрорівней структури колагену. Зміни пористості структури можуть свідчити про складність та різноманітність ефектів, що проявляються одночасно на всіх рівнях колагену і охоплюють широкий спектр розмірів пор від десятих долей нанометра до  $\approx 100 \cdot 10^3$  нм. Висунута точка зору відповідно до розрихлення-ущільнення та розупорядкування-упорядкування колагенової структури, як результат впливу хімічних сполук на структуру дерми може бути оцінена шляхом розрахунків з використанням геометричної моделі [5-10].

Для інтерпретації порометричних даних запропонована геометрична модель циліндрів, що не перетинаються. Циліндри об'єднані в шестигранник, при цьому на кожний шестигранник припадає одна пора, форма якої близька до циліндру. В прямокутник можна вписати 6 кіл (рис. 1.1). При цьому радіус кола складає 0,17 частини сторони прямокутника.

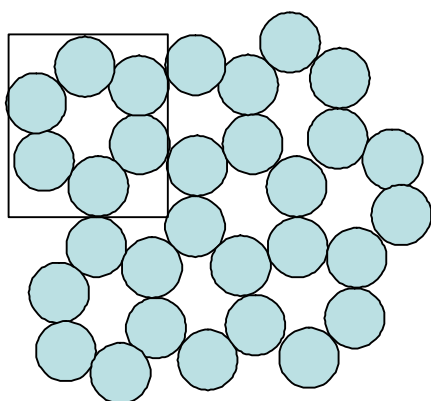


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення поперечного перерізу колагенової матриці

Відповідно, площа шести кіл дорівнює 0,52 частини площі прямокутника, а пористість дерми, структура якої моделюється, складатиме 0,48. Отримана величина дуже близька до експериментальних значень пористості аналізованих зразків –  $0,419/0,56 \text{ см}^3/\text{см}^3$ . Правомірність використаної моделі підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями, за допомогою яких форма пор, що утворені зафіксованими структурними елементами первинних волокон та фібрил близька до циліндричної. Це дозволяє

заклучити, що дана модель може бути використана і для базисних елементів структури колагену.

Розрахунки виконували для окремо взятої смуги структурного рівня в інтервалах значень  $r$ , що не перетинаються (табл. 1.2). Діапазони

радіусів оцінювали за залежністю  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$ . В заданих межах за

інтегральними програмами визначали приріст об'єму  $\Delta V$  і розраховували вклад кожного рівня в загальний об'єм твердої фази<sup>1</sup> як  $\frac{\varepsilon(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0}$ , де  $\varepsilon$  – пористість обумовлена структурними елементами

відповідного рівня,  $\varepsilon_0$  – загальна пористість [5, 10]. Адекватність моделі

визначали шляхом розрахунку радіуса пор зі співвідношення  $2 \frac{\Delta V}{\Delta S}$ .

Відносна похибка не перевищує 20 %.

Об'єм твердої фази для кожного максимуму визначається як  $\frac{\varepsilon \Delta V (1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0}$  чи  $\pi n r_6^2 l$ , де  $n$  – кількість пор даного розміру на одиницю

маси,  $l$  – висота одиничного циліндру<sup>2</sup>. Оскільки, відповідно до запропонованої моделі, кожному вписаному циліндру належить одна пора, форма якої близька до циліндричної, об'єм пор, розмір яких знаходиться у вузькому інтервалі і повинен визначатись як  $\pi n r^2 l$ , відповідає рівнянню [279]:

$$r_6 = r \sqrt{\frac{\varepsilon(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0}}. (1.1)$$

Слід особливо підкреслити, що наведений вираз прийнятий тільки для достатньо вузького інтервалу пор.

Внесок твердої фази в загальний об'єм структурних елементів на кожному рівні організації колагену представлено на рис. 1.2. в залежності від ефективного радіусу пор, що відповідає максимумам на кривих розподілу об'єму пор за розмірами при вимірюванні в октані. Даний параметр відображає розрихлення-ущільнення структури дерми. За умов зростання розмірів пор, збільшення вкладу твердої фази обумовлено упорядкуванням структури, через що в обраний вузький інтервал  $r$  потрапляє більша кількість пор, що утворені структурними елементами з радіусом  $r_6$ . Зменшення вкладу твердої фази свідчить про зменшення співвідношення  $r/r_6$ , тобто відповідає ущільненню структури. Також зменшення даного співвідношення обумовлено збільшенням товщини структурних елементів.

<sup>1</sup> Колагеновий елемент + фіксований хімічний реагент.

<sup>2</sup> Параметри  $n$  і  $l$  не можуть бути оцінені за результатами порометричних досліджень.

**Таблиця 1.2 – Параметри пористої структури зразків  
колагенової матриці**

Структурний рівень	Напівфабрикат	Обраний діапазон радіусу пор, нм	Ефективний радіус пор, нм	Пористість окремого рівня, частка	Радіус структурних елементів, нм
I Макромолекули	Голина	2,5-4,0	3,2	0,034	0,7
	Хромовий	2,5-4,0	3,2	0,016	0,4
	Додублений	4-5	4,5	0,002	0,2
	Наповнений	4,0-5,0	4,5	0,00094	0,2
II Мікрофібрили	Голина	–	–	–	–
	Хромовий	20-25	22	0,009	2,2
	Додублений	20-25	22	0,009	1,9
	Наповнений	20-25	22	0,007	1,9
III Фібрили	Голина	79-126	103	0,054	28*
		251-398	324	0,039	75**
	Хромовий	63-100	81	0,064	21*
		251-398	325	0,040	65**
	Додублений	100-126	113	0,057	25*
		891-1122	1006	0,008	81**
	Наповнений	100-126	113	0,027	15*
		891-1122	1996	0,013	91**
IV Первинні волокна	Голина	794-1258	1026	0,039	238
		2511-3162	2837	0,007	278
		5012-6310	5661	0,004	421
		12589-15849	14219	0,0012	579
	Хромовий	794-1259	1026	0,059	151
		2512-5012	3762	0,14	429
		10000-15849	12924	0,007	1128
	Додублений	1659-2089	1874	0,011	181
		4169-5012	4590	0,015	519
		7506-10000	8972	0,022	1228
	Наповнений	1660-2089	1874	0,017	195
		4585-5012	4798	0,016	333
		5012-10000	7506	0,044	1259

Примітка. \* – регулярно і \*\* – нерегулярно розташовані фібрили

Хімічна обробка (рис. 1.2) лугами, ферментами та кислотами, подальше дублення сполуками хрому і додублювання танідами супроводжується розрихленням структури на рівнях макромолекул,

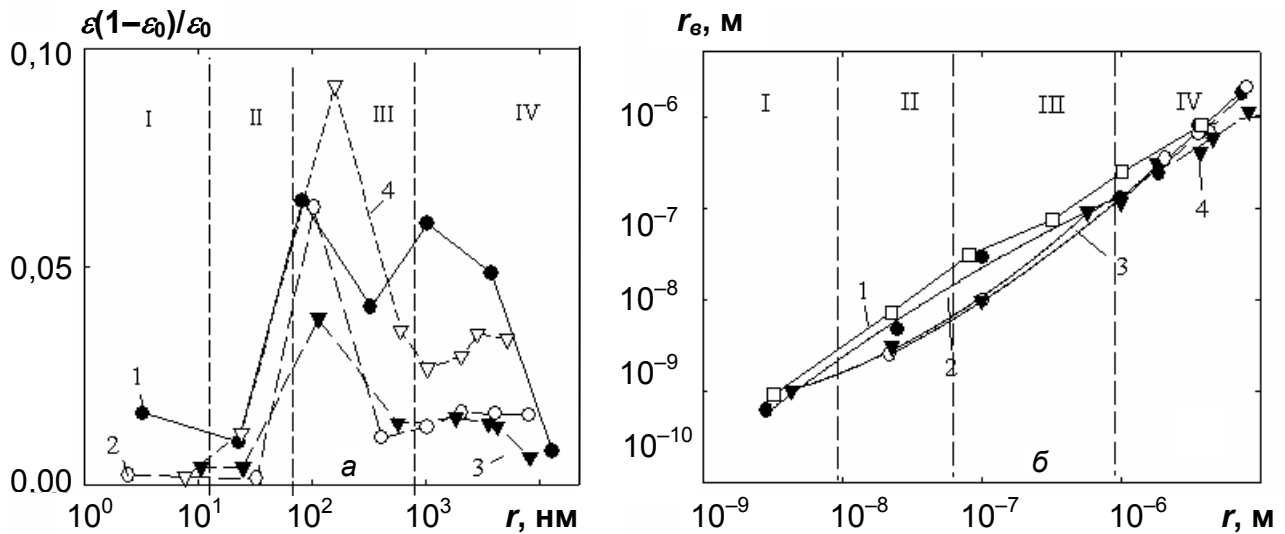


Рисунок 1.2 – Залежність долі твердої фази (а) і товщини волокон (б) різних ієрархічних рівнів (I – макромолекул, II – мікрофібрил, III – фібрил, IV – первинних волокон) від ефективного радіусу пор напівфабрикату:

1 – голини, 2 – хромового дублення, 3 – додубленого, 4 – наповненого

мікрофібрил та фібрил. Для голини даний ефект пов'язаний з видаленням гідрофільних включень, що не асоційовані з колагеном. Для зразків напівфабрикату хромового дублення і додублених танідами розрихлення обумовлено тим, що структурні елементи стають тоншими в результаті зшивання поліпептидних ланцюжків в макромолекулах, мікрофібрилах, фібрилах та між ними (рис. 1.3). Підтвердженням цього є дані табл. 1.2, за якими розрахункова товщина макромолекул, мікрофібрил та фібрил зменшується в послідовності:

голина > хромовий напівфабрикат > додублений напівфабрикат > наповнений напівфабрикат.

Підвищена щільність структури на рівні первинних волокон для голини може бути результатом видалення «включень» гідрофільної природи. Після видалення міжструктурних включень, між фібрилами в пучках збільшується відстань і на кривих спостерігається зсув максимумів в зону первинних волокон ( $\log r = 3$  нм). Таким чином, нерегулярно розташовані фібрили можуть бути ідентифіковані тільки розрахунковим шляхом. Отже, гідрофільні включення неколагенового характеру забезпечують формування структури нерегулярно розташованих фібрил, що не входять в склад первинних волокон. Зменшення товщини первинних волокон для напівфабрикату хромового дублення і додубленого танідами (рис. 1.4) обумовлено ущільненням фібрил за рахунок фіксації даних структурних елементів.

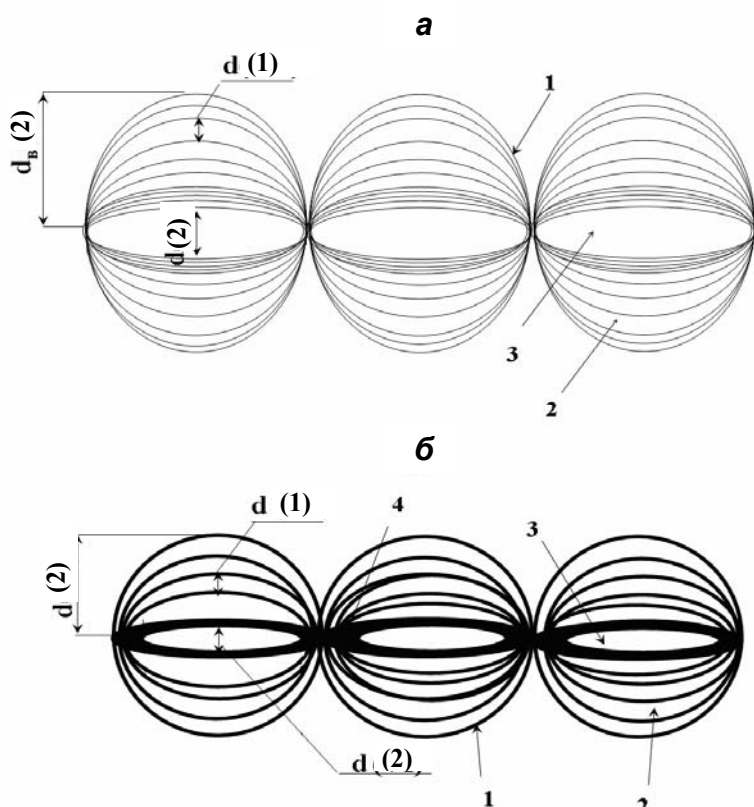


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення переплетення двох мікрофібрил до (а) та після (б) дублення:  
 $d$  – діаметр, 1 – макромоллекули,  
 2 – пори між макромоллекулами,  
 3 – пори між мікрофібрилами,  
 4 – область зшивання мікрофібрил

Напівфабрикат після обробки дисперсією мінералу характеризується зростанням товщини фібрил та первинних волокон під впливом мінерального наповнювача (рис. 1.2-1.4). Взаємодія наповнювача з напівфабрикатом призводить до упорядкування структури на рівні фібрил. Зростання розмірів пор (рис. 1.2, б) для наповненого напівфабрикату свідчить також про практично повну відсутність склеювання структурних елементів на рівні первинних волокон [9, 10]. Залежності  $r_e - r$  в області  $(0,1 \div 1,0) \cdot 10^6$  м носять лінійний характер (рис. 1.2, б). Тобто вказані залежності апроксимуються експонентціальними функціями типу  $r_e = a_1 r^{a_2}$ , де  $a_1$  і  $a_2$  –

емпіричні коефіцієнти. Даний вираз можна представити у виді:

$$r = mr_e^k,$$

де  $m = a_1^{-1}$ ,  $k = a_2^{-1}$  (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Параметри коефіцієнтів  $m$  і  $k$

Зразок напівфабрикату	$m$	$K$
Хромового дублення	0,05	0,73
Додублений танідами	14	1,06
Наповнений ММТ	0,09	0,75

Коефіцієнти  $m$  і  $k$  характеризують щільність упакування первинних волокон: збільшення цих параметрів для напівфабрикату додубленого танідами свідчить про розрихлення пористої структури на рівні первинних волокон, що може вплинути на міцність та еластичність готових шкір. Для наповненого напівфабрикату характерно упоряд-

кування структури через ущільнення його структурних елементів на рівні первинних волокон та фібрил.

Взаємодія частинок мінерального наповнювача з СЕК відбувається на їх поверхні. Збільшення товщини відповідних СЕК розраховується за приростом величини  $r_e$  для напівфабрикату додубленого танідами в області максимумів фібрил та первинних волокон. Збільшення об'єму структурних елементів за рахунок взаємодії з частинками наповнювача призводить до зменшення об'єму відповідних пор приблизно на 10 % загального об'єму пор наповненого напівфабрикату.

За інтегральними програмами (рис. 1.7, крива 5) визначено, що значення об'єму пор, розмір яких перевищує  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м і які є доступними для їх дифузії частинок, становить  $0,291 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. Відповідно до встановленого об'єму пор ( $\cong 10$  %) об'єм наповнювача складає  $29,1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг. При масовому вмісті монтморилоніту в структурі дерми, що дорівнює витратам мінералу 2,5 % маси струганого напівфабрикату –  $25,4 \cdot 10^{-3}$  кг/кг, уявна щільність зафіксованих частинок мінералу в колагеновій матриці складає 873 кг/м<sup>3</sup>. Враховуючи, що уявна щільність розтертого порошку сухого монтморилоніту складає 1080 кг/м<sup>3</sup> [53], розрахунок зменшення величини пор за рахунок збільшення відповідних наповнених елементів структури можна вважати задовільним. Зменшення щільності зафіксо-

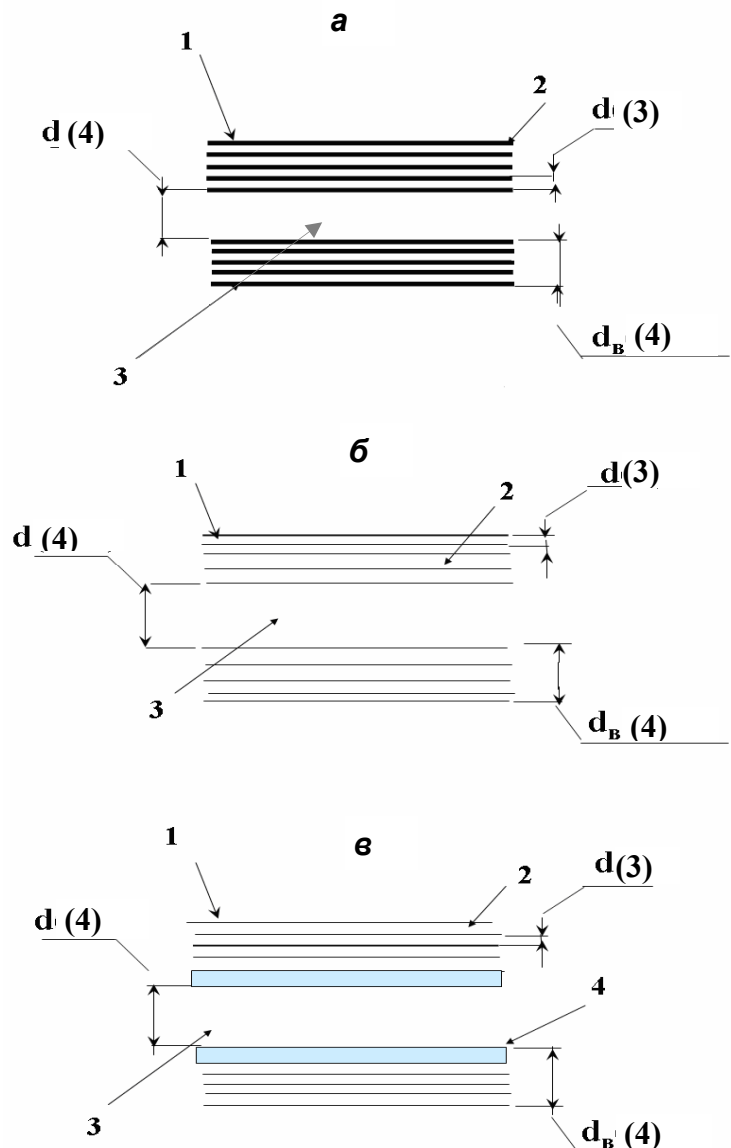


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення первинних волокон колагенової структури після хромового дублення (а), рослинного додублювання (б) та введення дисперсії мінералу (в):

- 1 – фібрили, 2 – пори між фібрилами,
- 3 – пори між первинними волокнами,
- 4 – мінеральний наповнювач

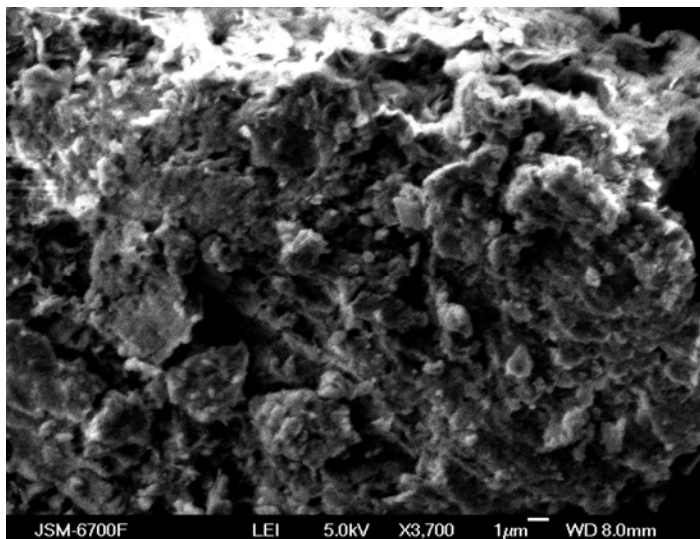


Рисунок 1.5 – Електронно-мікроскопічне зображення частинок монтморилоніту

ваних напівфабрикатом частинок монтморилоніту може бути обумовлено як модифікацією дисперсії мінералу, так і формуванням більш рихлої структури частинок наповнювача (рис. 1.5).

В цілому, слід зазначати, що шляхом геометричного моделювання були виявлені кількісні залежності ефектів розрихлення–ущільнення та розупорядкування–упорядкування на основних технологічних етапах виробництва шкіри.

### 1.3 Перетворення капілярно-пористої структури дерми

Суттєвий вплив в отриманні шкір належної якості та цільового призначення створюють технологічні процеси, серед яких можна виділити три головні групи: підготовчі, дубильні та оздоблювальні [2, 54]. Підготовчі процеси направлені, в основному, на формування пористої структури дерми шкіряного напівфабрикату завдяки поділу колагенової структури і видалення неколагенових білкових речовин, що досягається дією лугів, ферментів та кислот (зоління, м'якшення, пікелювання тощо) [54-59]. Отримана колагенова структура є голиною.

Процес дублення такого напівфабрикату сприяє фіксації та стабілізації отриманої структури дерми. З цією метою використовують сполуки різного хімічного складу: неорганічні – основні солі хрому, алюмінію, заліза, титану тощо [45, 60-66], органічні аліфатичні – формальдегід, глутаровий альдегід, вищі ненасичені жири тощо [67-69] та ароматичні – бензохінон, багатоядерні сульфоароматичні кислоти, таніди дуба, ялини, верби, квебрахо, мімози тощо [70, 71]. Дублення суттєво змінює властивості голини. Найбільш типовим проявом ефекту дублення є [45]:

- зменшення здатності до деформації обводненого колагену;
- зменшення усадки та збільшення пористості з наступним її збереженням при висушуванні;
- зменшення склеювання поверхні елементів мікроструктури (пучків, первинних волокон, фібрил тощо);

- зростання міцності дерми;
- зменшення загальної впорядкованості тонкої структури колагену дерми.

Викінчувальне формування об'єму шкіри досягається при рідинному і покривному оздобленні – додублюванні, наповнюванні, жируванні, фарбуванні, розбиванні [12, 14-16, 73-85]. Для отримання шкір високої якості важливо на кожній стадії технологічної обробки досягати оптимального стану мікро- та макроструктури біополімеру.

Мікроскопічні дослідження дерми з використанням растрового електронного мікроскопу дозволили зафіксувати її зміну в процесі лужної обробки (рис. 1.6) [43]. При цьому добре виявляються як окремі волокна і їх пучки, так і порожнини між ними.

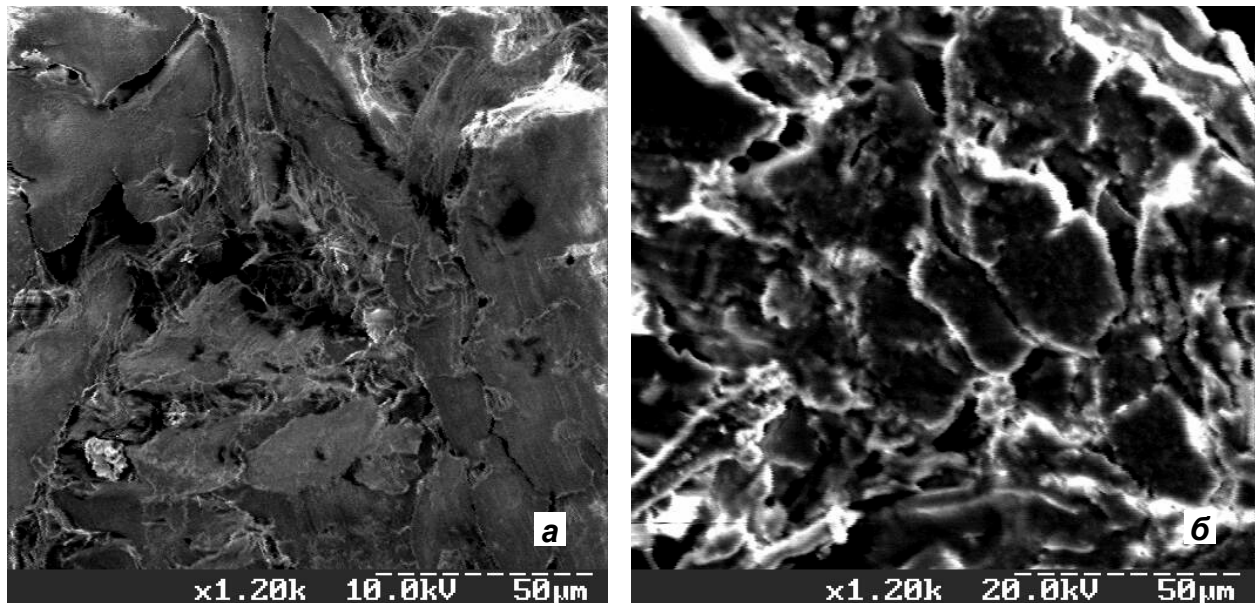


Рисунок 1.6 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу шкіри бичка нативної дерми (а) та після лужної бубняви (б)

Зі зростанням ступеня бубняви під дією лугів у процесі зоління передусім закриваються найбільші пори, а потім дрібніші. Візуальне дослідження голини в стані бубняви виявило її однорідність і майже повну гомогенність дерми.

Суттєве значення має стан лужної бубняви в зміні мікроструктури і пористості дерми. Бубнявіння, що супроводжується збільшенням товщини голини, скороченням елементарних волокон дерми призводить до розклинювання і поділу тонкої структури колагену. Крім того, під впливом лугів розчиняються міжволоконні речовини [23, 27]. Такі структурні зміни сприяють збільшенню питомої поверхні дерми з 47 м<sup>2</sup>/г для нативної шкіри до 112 м<sup>2</sup>/г для голини після зоління. При цьому загальна кількість капілярної вологи при обводненні сировини складає

81 %, а для голини збільшується до 93 % [43]. Позитивним є те, що для голини характерна тільки зміна взаємного розташування структурних елементів дерми без суттєвих змін хімічного складу колагену [23].

Подальша дія ферментних препаратів при м'якшенні посилює ступінь рихлення дерми, переважно, за рахунок видалення неколагенових компонентів та міжволоконних білків. Це сприяє підвищенню проникності дерми і, відповідно, зростанню пористості. Після м'якшення співвідношення мезо- та мікропор збільшується до 5,5 : 1 порівняно з нативною дермою (4 : 1) [45]. При цьому питома поверхня складає 127 м<sup>2</sup>/г [43]. При м'якшенні підвищується пластичність напівфабрикату, його тягучість та гладкість. Особливо актуальним є процес м'якшення у виробництві еластичних, одягових і галантерейних шкір.

Суттєве зростання проникності та пористості голини відбуваються під дією кислот та нейтральних солей при пікелюванні. Особливо сильно розширюються мікропори дерми в результаті її обробки сульфатами [45]. В результаті збезводнюючої дії сульфатів зменшується здатність голини до стиснення і зростання пористості. В такій голині максимальний діаметр пор, визначений методом фільтрації, складає  $(1-10)10^3$  нм [19, 23, 45].

Аналогічні результати отримані методом ртутної порометрії після кислотно-сольової обробки сировини [32]. Поряд зі збільшенням об'єму пор в області  $(3-30, 0, 1-2, 0,02-0,06)10^3$  нм додатково формуються пори розміром  $(30-200)10^3$  нм. Пікелювання голини створює умови для якісної фіксації і стабілізації отриманої структури дерми в процесах дублення.

Дублення приводить до незворотних змін властивостей колагену в результаті виникнення між його функціональними групами та дубителем зв'язків, що обумовлюють фіксацію мікроструктури [45]. Додаткові міжмолекулярні містки, які виникають в колагені в результаті дублення, фіксують взаємне розташування його молекул і зменшують стисливість обводненої дерми при дії зовнішніх напружень. Отримана структура характеризується більшою стійкістю до усадки, зменшеною здатністю до деформації, стійкістю до нагрівання, дії води та хімічних сполук.

Дублення голини зменшує здатність напівфабрикату до склеювання її елементів. Навіть якщо зблизити стінки міжструктурних капілярів видубленого напівфабрикату перед висушуванням шляхом пресування, пористість легко поновлюється механічним розминанням. Цей ефект використовують в практиці оздоблювальних операцій у виробництві м'яких шкір з метою збільшення їх пористості. Зміна пористості шкір завжди пов'язана зі зміною її загальної питомої маси. Якщо величини пористості та питомої маси для голини в стані бубняви складають 5,8 і 1,21 %, відповідно, то для шкіри хромового дублення – 40,0 і 0,87 %, а для шкіри танідного дублення – 53,6 і 0,67 % [45].

Показники фіксації пористості часто використовують для розробки оптимальних варіантів дублення. Використовуючи для дублення сполуки, які мають здатність активно сорбуватись на поверхні структурних елементів дерми, можна регулювати ступінь їх «зшивання», коригувати усадку напівфабрикату та жорсткість структури [39].

Враховуючи переваги кожного виду дубителя доцільним є поєднання в технологіях декількох способів дублення з метою отримання шкір високої якості [86]. Застосування хромового дублення надає шкірам високої зносостійкості, термостійкості; таніди – пластичності, товщини; цирконієві дубителі – щільності та міцності; альдегіди – м'якості та потостійкості [47]. В зв'язку з цим в практиці шкіряного виробництва отримало розповсюдження хром-рослинне, хром-синтан-рослинне, хром-титан-синтанове дублення тощо [47, 87].

При органічному і мінеральному дубленні загальна пористість напівфабрикату порівняно зі шкірою підвищується [30, 88], що пов'язано з утворенням дрібних пор, а також появою закритих пор. Застосування хромового дублення напівфабрикату супроводжується зростанням його пористості за рахунок утворення пор більш широкого діапазону. Ймовірно, сполукам хрому доступні більш дрібні структурні елементи дерми [12, 89, 90], а також структуруюча дія солей хрому зменшує кількість пор великих розмірів.

Суттєвий вплив на характер формування структури дубленого напівфабрикату має вид і витрати дубителя [1, 46]. Основна частина пористої структури шкіри формується при витратах дубителя в кількості 0,5 %  $Cr_2O_3$ . При цьому з'являються пори діаметром  $(10-20)10^3$  нм, спостерігається велика кількість пор діаметром  $(0,1-5)10^3$  нм. Остаточний стан пористої структури шкіри хромового дублення формується при витратах дубителя 1,5-2 % маси голени.

Безхромові способи дублення з витратами альдегідних сполук 9 % маси голени забезпечують повне формування пористої структури дерми з основним об'ємом пор діаметрами  $(5-20)10^3$  нм і  $(0,5-2)10^3$  нм. Подальше збільшення витрат дубителя до 12 % не супроводжується суттєвими змінами пористої структури, за виключенням зменшення долі пор діаметром  $(20-100)10^3$  нм. Напівфабрикат безхромового дублення можна розглядати як крупнопористий. З цим пов'язана поява дефекту пухлинуватості шкір такої обробки. Враховуючи особливості пористої структури шкіри безхромового дублення відмічається необхідність коригування наступних способів оздоблення напівфабрикату з метою отримання еластичних та м'яких шкір [39, 67]. До того ж шкіри альдегідного дублення характеризуються меншою товщиною. За фізико-

механічними властивостями шкіри глутарового дублення має високу потостійкість, стійкість до дії лугів, м'якість та еластичність.

В шкірах танідного дублення капілярна конденсація парів вища, ніж в шкірах хромового дублення [45] завдяки наявності більшої кількості вузьких пор. Присутність в капілярах значної кількості конденсованої вологи суттєво впливає на механічні властивості напівфабрикату, оскільки вода, яка заповнює пори відповідних структурних елементів, виконує роль пластифікатора дерми [30]. Для танідів характерним є не тільки хімічна взаємодія з активними групами колагену дерми, але й об'ємне відкладання в міжструктурних проміжках пористої структури напівфабрикату [2]. Завдяки цьому ефекту шкіра набуває важливих властивостей – підвищену товщину, пластичність тощо.

В результаті дублення збільшується середній кут нахилу пучків волокон повітряно-сухої шкіри до її поверхні. Зростання кута нахилу на  $4^\circ$  викликає усадку близько 8 % [91]. Зменшення довжини волокон на 5,9-6,4 % при середньому куті нахилу  $38^\circ$  призведе до втрати площі напівфабрикату на 10 %. Зміна мікроструктури обумовлює формування об'єму дерми, кількісною характеристикою якого є зміна пористості або співвідношення пор до загального об'єму шкіри.

Важливе значення у формуванні властивостей шкіри належить оздобленню, при якому створюється та фіксується пориста структура готової шкіри [2, 12]. Суттєве зменшення кількості великих пор спостерігається після оздоблювальних процесів – додублювання, наповнювання, жирування, фарбування тощо. Якщо в процесі дублення фіксуються пори меншого розміру з діаметром  $(0,6-0,8)10^3$  нм, то при наповнюванні відбувається, в першу чергу, фіксація більш великих пор з  $d > 1 \cdot 10^3$  нм [36-39]. При цьому максимумами розподілу пор за діаметрами зміщуються в сторону мікропор, що свідчить про вирівнювання пористості шкіри за топографічними ділянками. Подібний розподіл пор центральної частини та її периферійних ділянок спостерігається в шкірах комбінованого способу дублення при застосуванні мінеральних і рослинних дубителів.

Наступні процеси жирування і фарбування напівфабрикату супроводжуються зменшенням пористості колагенової структури, що негативно впливає на гігієнічні властивості готових шкір [43]. Закриття наскрізних пор покривними плівками при оздоблюванні лицьової поверхні шкіри призводить до зниження повітро- і паро проникності шкіри.

Важливою характеристикою формування структури шкіри є об'ємний вихід, який визначається хімічним складом, розміром частинок дубителя та способом дублення. При цьому рівень фіксації структури дерми, переважно, відображається у виході шкіри за площею. Широкий

діапазон об'ємного виходу ( $143\text{--}400\text{ см}^3/100\text{ г}$  колагену [92]) свідчить про значний вплив рівня структури дерми, на якому відбувається взаємодія дубителя з колагеном.

Показники пористості пов'язані з фізико-хімічними властивостями шкіри, зокрема, з рівномірністю товщини [93, 94]. Для зони поли характерна більша пористість макроструктури порівняно з чепрочною частиною. Це свідчить про меншу щільність упакування структурних елементів колагену поли та проявляється в зменшенні межі міцності та збільшенні видовження порівняно з чепраком. Співвідношення межі міцності та видовження в повздовжньому та поперечному напрямках має неоднакові значення, що вказує та підтверджує рівень орієнтації переплетених елементів волокнистої структури дерми. Це обумовлює менший приріст товщини периферійних ділянок шкіри, а нерівномірність товщини при цьому підвищується по мірі збільшення її площі.

Жирування напівфабрикату та наповнювання його дисперсіями полімерів сприяє підвищенню рівномірності товщини і підвищенню фізико-механічних показників напівфабрикату. При цьому вирівнюються властивості по різним топографічним ділянкам шкіри [91]. Остаточне формування структури шкіри визначає споживні її властивості: жорсткість, пластичність, питому масу, гігієнічність і теплозахист – теплопровідність та сумарний тепловий опір [92].

Особлива роль в трансформації колагенової структури дерми належить підготовчим процесам, що включають її обводнення, розволокнення і видалення розчинних білків та інших неколагенових складових шкіри в результаті хімічної дії лужних реагентів, ферментів і кислот [13]. На наступних стадіях дублення голини, додублювання та наповнювання напівфабрикату відбувається суттєва зміна хімічного складу дерми. Одночасно змінюється питома поверхня, пористість та розподіл об'єму пор за розмірами, а такою взаємне розташування структурних елементів дерми.

Дублення голини виконували основним сульфатом хрому в кількості  $1,5\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  після промивки, нейтралізації бікарбонатом і форміатом натрію та промивки за методикою [95]. Отриманий напівфабрикат додублювався органічними сполуками з використанням танідів квебрахо з витратою  $6\%$  маси струганого напівфабрикату і наповнювали високодисперсним мінералом.

Для наповнювання напівфабрикату використовували модифіковану дисперсією монтморилоніту при витраті  $2,5\%$  маси струганого напівфабрикату в перерахунку на масу сухого мінералу. З метою руйнування агрегатів дисперсії, активізації поверхні частинок мінералу та підвищення спорідненості до колагенової структури дерми виконували обробку мінералу поліфосфатом натрію з витратами  $10\%$  маси монтморилоніту.

Перед визначенням параметрів пористої структури дерми зразки підлягали ацетоновому зневоднюванню з двократною зміною ацетону після 24 годин з підсушуванням до постійної маси [96].

Результати порометричних досліджень зразків дерми, отриманих з сировини бичини легкої за діючою технологією виробництва еластичних шкір для верху взуття на публічному АТ «Чинбар» [95], вказують на достатньо широкий спектр розмірів пор дерми всіх зразків (табл. 1.4) [3, 5, 7].

Як свідчать отримані дані (табл. 1.4) пористість напівфабрикату наповненого дисперсією монтморилоніту зростає порівняно зі зразками сировини на 14 %. Найбільше зростання пористості дерми проявляється при перетворенні сировини в голину – 7,5 % при використанні октану як робочої рідини, що утворює з поверхнею гідрофільного матеріалу тільки фізичні зв'язки. При перетворенні сировини в наповнений напівфабрикат характер зміни об'єму мікропор, питомої поверхні дерми та її поверхні мікропор аналогічний і відрізняється від загальної пористості. При цьому за абсолютними величинами цей показник має мінімальне значення для голини і досягає максимуму після хромового дублення в результаті глибокої дифузії гідроксосульфатохромових комплексів у мікрофібрилярну структуру колагену дерми [12].

Таблиця 1.4 – Характеристика пористої структури дерми

Показник	Зразок						
	Шкура	Голина	Шкура	Голина	Напівфабрикат		
					хромового дублення	додублений	наповнений
Робоча рідина порометричних вимірювань	<i>октан</i>		<i>вода</i>		<i>октан</i>		
Пористість, %	41,9	49,6	73,0	76,4	53,7	55,4	56,0
Пористість, см <sup>3</sup> /г	0,540	0,729	1,93	2,29	0,816	0,882	0,893
Пористість, обумовлена мікропорами, см <sup>3</sup> /г	0,051	0,043	0,114	0,104	0,067	0,059	0,057
Повна питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	140,0	114,0	375,0	395,0	216,0	197,0	195,0
Поверхня, обумовлена мікропорами, м <sup>2</sup> /г	102,0	87,0	228,0	209,0	202,0	187,0	182,0
Середній логарифмічний радіус пор, нм	2,03	2,49	2,71	2,59	2,28	2,58	2,47

Інтегральні залежності розподілу об'єму та питомої поверхні пор за радіусами отриманої методом еталонної контактної порометрії [3]

виявляють декілька ділянок (рис. 1.7), які відповідають окремим рівням структури колагену: макромолекулам, мікрофібрилам, фібрилам та первинним волокнам. В зв'язку з достатньо широким діапазоном пор відповідних зразків, для порометричних кривих була використана логарифмічна шкала радіусів пор.

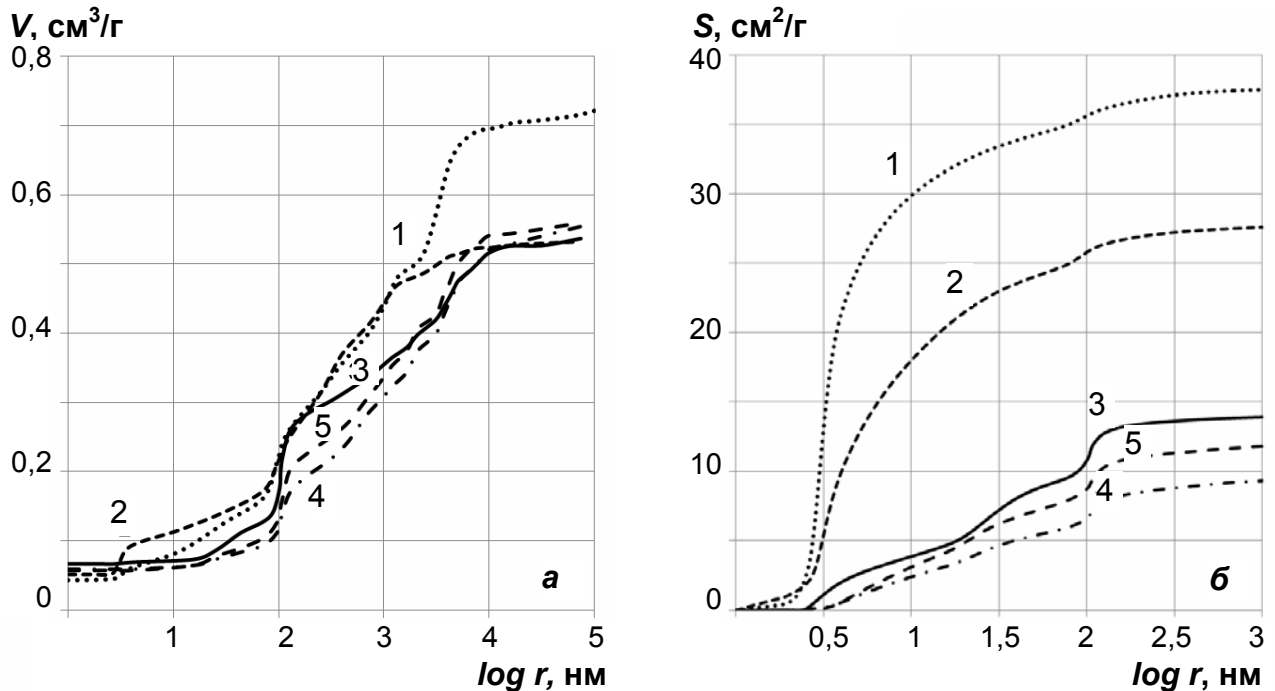


Рисунок 1.7 – Інтегральний розподіл об'єму пор (а) та їх питомої поверхні (б) за радіусами : 1 – шкура, 2 – голина, напівфабрикат 3 – хромового дублення, 4 – додублений, 5 – наповнений

Інтегральні залежності розподілу об'єму пор за їх радіусами (рис. 1.7, а) виявляють ділянки, які характерні для мікрофібрил, фібрил з радіусом пор 65-316 нм та первинних волокон ( $r_{\text{пор}} > 316$  нм). Відповідно до залежностей видно, що всі зразки мають значний об'єм мікропор ( $0,05-0,06$  см<sup>3</sup>/г) з  $r < 1$  нм, що відповідає, % загальної пористості: 9,5 для сировини, 5,9 для голини, 8,2, 6,7 і 6,4 – відповідно для напівфабрикату хромового дублення, додубленого і наповненого.

Інтегральні криві розподілення питомої поверхні пор за радіусами (рис. 1.7, б) демонструють такі рівні структурної організації колагену, як макромолекули ( $r_{\text{пор}} \sim 2-6$  нм), мікрофібрили ( $r_{\text{пор}} \sim 15-65$  нм), фібрили ( $r_{\text{пор}} \sim 65-150$  нм) та первинні волокна ( $r_{\text{пор}} > 300$  нм). Пори, що утворені кожним з структурних елементів колагенової структури дерми, визначають її загальну поверхню. При цьому питомий вміст мікропор у структурі шкури та голини досягає 73-76 %, а для напівфабрикату на стадіях мінерального дублення, рослинного додублювання та мінерального наповнення – 93-95 % загальної поверхні пор.

Слід відмітити, максимуми смуг на диференціальних порограмах для шкури та голини практично співпадають (рис. 1.7).

Перший максимум на диференціальних порограмах при  $\log r = 0,5$  нм, який відповідає макромолекулам, для шкіри характеризується більшою інтенсивністю порівняно з голиною, що свідчить про регулярну упорядковану структуру пор дерми.

Максимум, що відповідає мікрофібрилам при  $\log r = 1,4-1,6$  нм, на диференціальній порограмі для шкіри практично не визначений, але в разі голини стає більш вираженим і його інтенсивність зростає порівняно зі шкірою. Фібрили формують пори з достатньо гострим максимумом при  $\log r = 2$  нм і, можливо, пори більшого радіусу, яким відповідає пік при  $\log r = 2,5$  нм: на порограмах представлених на рис. 1.8, а, границя між порами, які відповідають фібрилам і первинним волокнам, дуже розмита. Ймовірно, частина фібрил достатньо щільно упакована в первинні волокна і формує регулярну пористу структуру, а частина – розташована достатньо неупорядковано, що підтверджено на порограмах появою широкого максимуму при  $\log r = 2,5$  нм.

Більша інтенсивність піка, що відповідає макромолекулам для шкіри пояснюється присутністю неколагенових включень, переважно, розчинних міжволоконних білків, які мають свою пористу структуру і розмір їх пор співрозмірний з порами, що утворені макромолекулами колагену. Такі включення заповнюють простір між всіма елементами ієрархічної структури колагену починаючи з мікрофібрил [7].

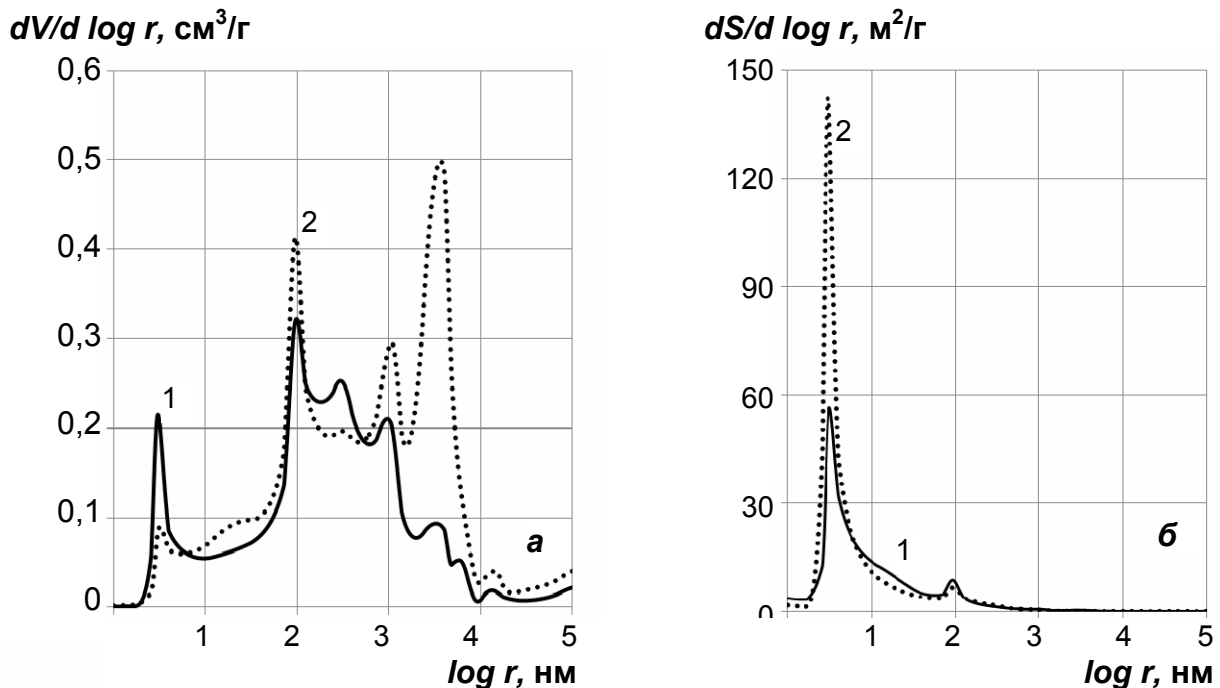


Рисунок 1.8 – Диференціальний розподіл об'єму (а) та питомої поверхні (б) пор за радіусами<sup>1</sup>: 1 – шкіра, 2 – голина

Це підтверджується більшою мікропористістю та питомою поверхнею шкіри порівняно з голиною, що характеризується

інтенсивністю максимуму при  $\log r = 0,5$  нм на диференціальних кривих розподілу об'єму пор за радіусами (рис. 1.8, а). Видалення таких включень під час обробки шкіри супроводжується зростанням об'єму пор при  $\log r > 1$  нм за виключенням пор, які відповідають максимуму при  $\log r = 2,5$  нм. Незмінність положення максимумів при  $\log r = 2,5$  нм свідчить про те, що неколагенові включення не гофрують пори, що утворені елементами ієрархічної будови колагену, починаючи з мікрофібрил, а закупорюють їх. Звуження та збільшення інтенсивності піку, що характеризує фібрили ( $\log r = 2,0$  нм), свідчить про упорядкування структури на даному рівні після усунення таких закупорок. Поява невеликого піку, що відповідає макромолекулам для голини, свідчить також про деяку упорядкованість структури і на рівні макромолекул. Крім того, трансформація двох невиразних максимумів в області  $\log r = 3-4$  нм для шкіри в один достатньо вузький та інтенсивний максимум для голини свідчить про поділ первинних волокон в результаті хімічного впливу лугів та кислот [6, 7].

При виконанні порометричних досліджень у воді виявлена більша пористість дерми (рис. 1.9, а) порівняно з дослідженнями в октані. Стає більш чіткішим розділення пор, які відповідають різним елементам колагенової структури: положення максимумів, що характерні для пор, утворених фібрилами та найтоншими первинними волокнами,

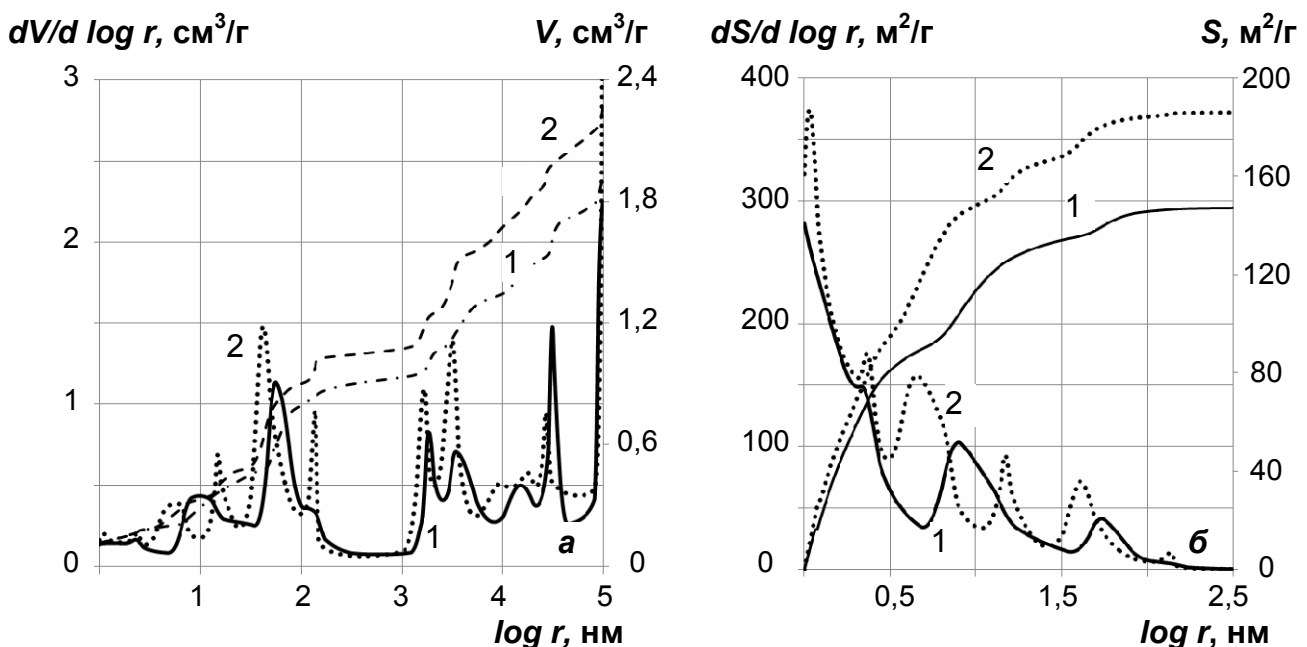


Рисунок 1.9 – Інтегральний і диференціальний розподіл об'єму пор (а) та їх питомої поверхні (б) за радіусами: 1 – шкіра, 2 – голина

розрізняють на порядок (область  $\log r = 2-3$  нм). Крім того, прослідковується максимум в області  $\log r \geq 5$  нм, що відповідає вторинними волокнам.

Для шкіри виявлено нечіткий широкий максимум при  $\log r = 0,4$  нм, що відповідає макромолекулам і свідчить про більшу неупорядкованість структури колагену дерми порівняно з октаном при її контакті з водою на даному рівні, яка є результатом нерівномірного набубнявлення макромолекул. Це обумовлено наявністю в колагені різних функціональних груп  $-NH_2$ ,  $-COOH$  і  $-OH$  поліпептидних ланцюжків, здатних утворювати водневі зв'язки та координувати воду [11-19]. При переході від макромолекул до мікрофібрил і до регулярно розташованих фібрил, відповідні максимуми звужуються, що свідчить про упорядкованість структури [86]. Відповідно до кривих розподілу поверхні пор за радіусами (рис. 1.9, б) інтенсивність максимумів зменшується в такій послідовності: макромолекули > мікрофібрили > фібрили.

Для голини на диференціальних порограмах спостерігається поява невеликих максимумів у діапазоні  $\log r = 0-0,1$  нм та  $\log r = 0,4$  нм, що свідчить про звільнення пор, зайнятих гідрофільними неколагеновими включеннями, і забезпечується рівномірне набухання структури дерми. При видаленні таких білків поверхня мікрофібрил стає менш гідрофільною, що призводить до зменшення розміру пор, які відповідають цим структурним елементам з  $\log r = 1$  нм в шкірі до  $\log r = 0,8$  нм в голині. Поява ж додаткового максимуму, ймовірно, пов'язана з існуванням мікрофібрил двох видів: пологий максимум при  $\log r = 0,8$  нм відповідає неупорядкованим, а вузький  $\log r = 1,2$  нм – регулярно розташованим мікрофібрилам.

Зменшення набухання веде до упорядкування структури [3, 5-7], що сформована в шкірі неупорядкованими фібрилами, в зв'язку з чим максимум при  $\log r = 1,2$  нм стає більш вузьким та інтенсивним. Таке роздвоєння стає можливим в результаті зниження вологовмісту в порах між мікрофібрилами і закономірно приводить до зменшення товщини структурних елементів більш високого рівня організації: максимуми, що відповідають фібрилам та первинним волокнам зміщуються в сторону менших значень  $r$ . Таке зміщення інтенсивності піків, що належать макромолекулам сировини і голини при переході від вимірювань в октані до води, свідчить про те, що в шкірі між мікрофібрилами, фібрилами та первинними волокнами існують неколагенові включення гідрофобної природи. Такі об'єкти, подібно гідрофільним, закупорюють пори між структуроутворювальними елементами дерми. Хімічна обробка на стадії підготовчих процесів призводить до їх видалення, що сприяє упорядкуванню структури голини на більш розмірних рівнях її організації.

Зміни структури напівфабрикату на наступних технологічних стадіях його обробки, що пов'язані з дією дубителів мінерального і органічного походження та композицій на основі високодисперсних

мінералів дають змогу оцінити подальше формування капілярно-пористої структури дерми [3, 5].

На рис. 1.10 представлені диференційні криві розподілу об'єму та питомої поверхні пор за радіусами для напівфабрикату хромового дублення, додубленого танідами та наповненого. Згідно диференціальним кривим розподілу об'єму і питомої поверхні пор за радіусами встановлено, що максимуми в інтервалі  $\log r = 2,5-4,0$  нм відповідають первинним волокнам та визначають зміни макропористої структури колагену. На трансформацію мезопористої структури фібрил та мікрофібрил вказують максимуми в інтервалі  $\log r = 1,9-2,2$  і  $1,2-1,8$  нм, а на зміну мікропористості структури дерми з урахуванням міжмолекулярних взаємодій свідчать максимуми в інтервалі  $\log r = 0,4-1,2$  нм. Найбільш суттєві зміни пористості шкіри спостерігаються при  $r_{\text{пор}} \sim 100$  і  $\sim 5 \cdot 10^3$  нм.

Хромове дублення супроводжується розупорядкуванням пористої структури на рівні макромолекул, що проявляється в зменшенні інтенсивності та появі пологого максимуму при  $\log r = 0,5$  нм. Одночасно

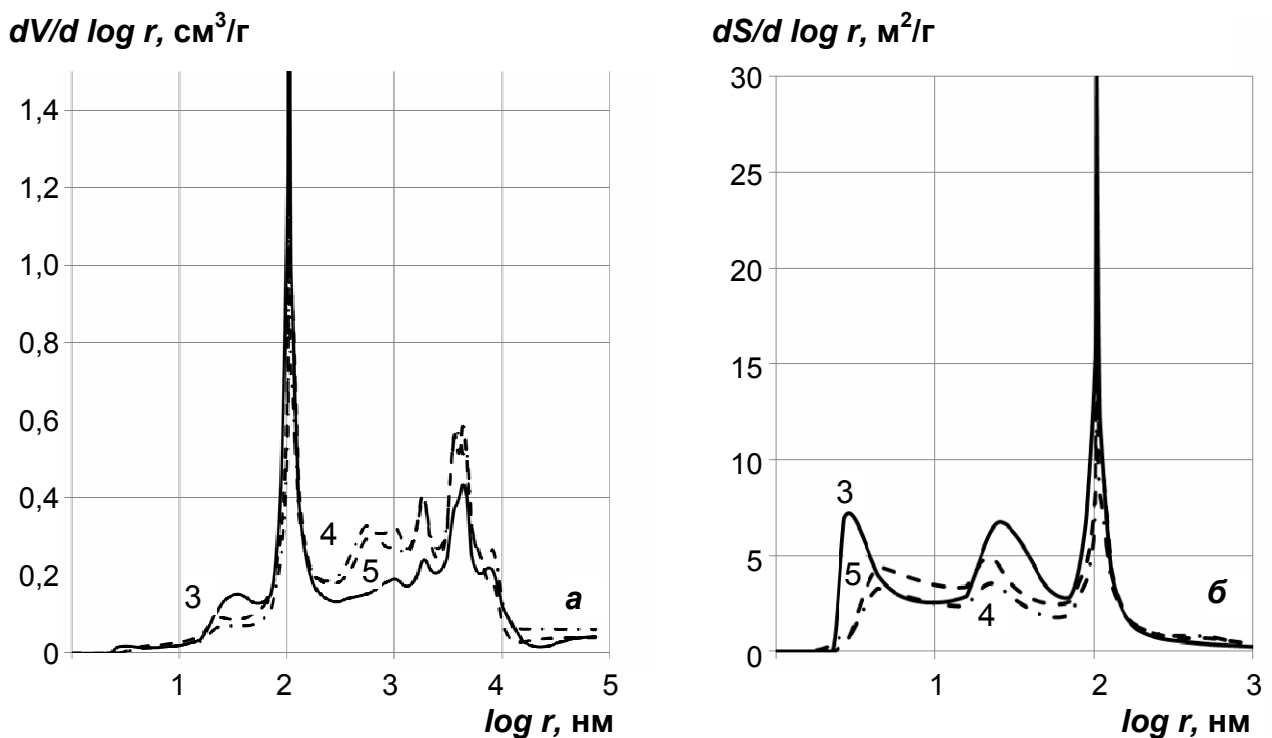


Рисунок 1.10 – Диференціальний розподіл об'єму пор (а) та їх питомої поверхні (б) за радіусами напівфабрикату: 3 – хромового дублення, 4 – додубленого квебрахо, 5 – наповненого модифікованою дисперсією монтморилоніту

відбувається упорядкування структури на рівні мікрофібрил: максимум при  $\log r = 1,3$  нм стає менш вираженим. В області регулярних фібрил при  $\log r = 2$  нм інтенсивність максимуму різко зростає, а його ширина зменшується, що свідчить про упорядкування структури на даному рівні.

До того ж нерегулярні фібрили ( $\log r = 3$  нм) і первинні волокна є більш розупорядкованими порівняно з голиною, про що свідчить більша розмитість та менша інтенсивність піків [3, 6-9].

Аналіз пористої структури напівфабрикату хромового дублення різних топографічних ділянок (рис. 1.11) показує, що макромолекули в полі характеризуються менш щільним упакуванням (рис. 1.11, б), ніж в чепрачній ділянці. На це вказує зміщення піку при  $\log r = 0,3-1,2$  нм в сторону більших значень  $r$ . При цьому мікрофібрили більш щільно упаковані, про що свідчить зміщення піку при  $\log r = 1,2-1,8$  нм в сторону менших значень  $r$ . Це, ймовірно, є одним з факторів, який обумовлює зменшення співвідношення інтенсивностей піків при  $\log r = 2$  нм і  $1,2-1,8$  нм для поли. На співвідношення інтенсивностей піків, що відповідають фібрилам та мікрофібрилам, впливає не тільки щільність упакування мікрофібрил, але й їх кількість в фібрилах. Оскільки положення піку при  $\log r = 2$  нм для чепрака та поли ідентично (рис. 1.11, а), а, відповідно, товщина фібрил та щільність їх упакування однакові, можна заключити, що фібрили поли включають більшу кількість мікрофібрил.

Додублювання органічними сполуками не приводить до розширення піків в діапазоні до  $\log r = 2$  нм та їх зміщення (рис. 1.10). Зсув максимуму, що відповідає макромолекулам ( $\log r = 0,4-1,2$  нм) в

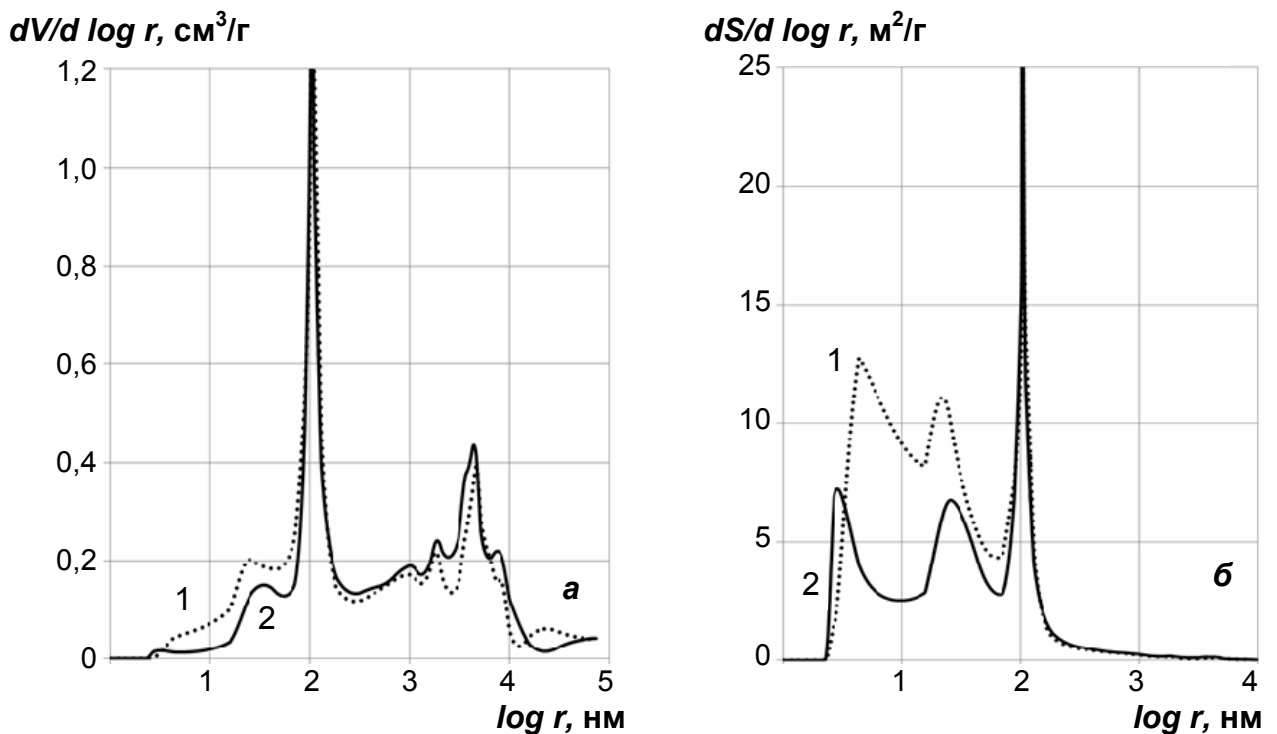


Рисунок 1.11 – Диференціальний розподіл об'єму пор (а) та їх питомої поверхні (б) за радіусами напівфабрикату хромового дублення: 1 – пола, 2 – чепрак

зону більш високих значень  $r$  свідчить про зростання розмірів структуроутворюючих елементів. Це, ймовірно, свідчить про структурування та фіксацію макромолекул біополімеру при взаємодії танідів з аміногрупами і пептидними групами колагену дерми та зв'язаними з ними комплексних сполук хрому [11, 39, 47]. Структурування макромолекул закономірно приводить до зменшення пористості. Про це свідчить зменшення інтенсивності піка в інтервалі  $\log r = 0,4-1,2$  нм. Товщина мікрофібрил визначається макромолекулами та розмірами пор між ними. Відповідно, при зменшенні пористості, що обумовлено структуруванням макромолекул, товщина мікрофібрил зменшується, і максимум в діапазоні  $\log r = 1,2-1,8$  нм зміщується в сторону менших значень  $r$ . При цьому зменшується й інтенсивність цього максимуму. При додублюванні положення вузького максимуму при  $\log r = 2$  нм не змінюється, але спостерігається зменшення інтенсивності піка та його розширення. Отже, структурування макромолекул призводить тільки до деякого розупорядкування структури на рівні мікрофібрил та фібрил. Зміщення максимумів, які відповідають макропорам ( $\log r > 2,5$  нм) в сторону більших значень  $r$  свідчить про зростання товщини первинних волокон. Даний факт обумовлений, ймовірно, їх взаємодією з танідами, які акумульовані в макропорах.

Обробка напівфабрикату модифікованою дисперсією монтморилоніту призводить до деякого зміщення максимумів (рис. 1.10), які відповідають макропорам, в сторону більших значень  $r$  ( $\cong 200-300$  нм). Ймовірно, частинки мінералу взаємодіють зі структурними елементами дерми та екранують їх [3, 5]. В результаті пориста структура стає більш упорядкованою на рівні регулярних фібрил, про що свідчить звуження максимуму при  $\log r = 2$  нм та зростання його інтенсивності. При цьому максимумами, які характеризують мікрофібрили та макромолекули залишаються без змін. Таким чином, введення мінералу створює вплив на мезо- і макрорівнях організації дерми (рис. 1.12).

Розрихлення-ущільнення і розупорядкування-упорядкування структури дерми при хромовому дубленні та наповнюванні ММТ видно на електронно-мікроскопічних зображень зразків напівфабрикату (рис. 1.12). Якщо для структури шкіри (рис. 1.13, а) характерна наявність великих агломератів органічної – світлі плями та неорганічної складової – темні плями напівфабрикату, то по мірі виконання технологічних обробок дублення, додублювання та мінерального наповнювання спостерігається поступове упорядкування колагенової структури за рахунок постадійного розділення окремих її елементів (рис. 1.13, б) та ущільнення (рис. 1.13, в). Суттєву роль в такій схемі трансформації

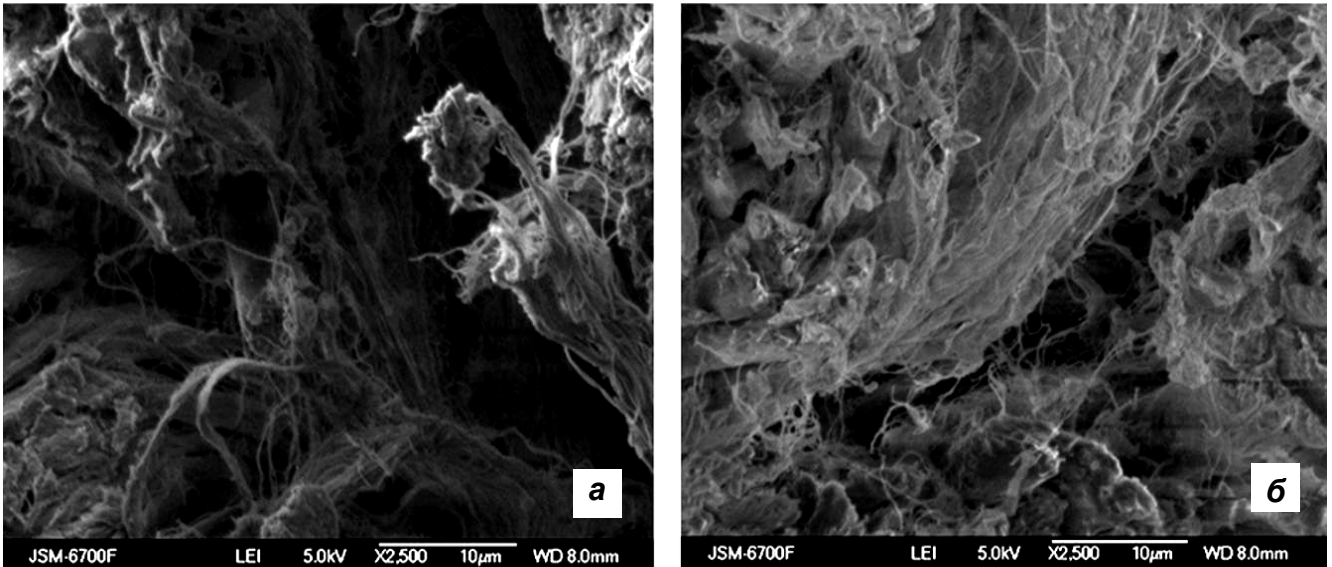


Рисунок 1.12 – Електронно-мікроскопічні зображення первинних волокон напівфабрикату: додубленого (а), наповненого дисперсією монтморилоніту (б)

відіграє високодисперсний мінерал, що сприяє рівномірній організації мікро- та макроструктури (рис. 1.13, а), фіксує пористість та підвищує об'ємний вихід шкіри.

В цілому, слід зазначити, що на етапі підготовчих процесів щодо формування капілярно-пористої структури під час обробки шкіри особливу роль відіграють неколагенові гідрофільні та гідрофобні включення, які мають свою пористу структуру, не тільки акумулюють вологу, забезпечують рівномірність її розподілу, але й закупорюють міжструктурний простір дерми. Хімічні обробки під час зоління, м'якшення та пікелювання, що полягають в дії лугів, кислот та ферментів, суттєво змінюють пористу структуру дерми. При чому зміни мікропористості дерми в голині на рівні макромолекул і мікрофібрил пов'язані, переважно, з видалення неколагенових включень, що упорядковує структуру як на макромолекулярному рівні її організації, так і на рівні фібрил.

На макропористому рівні відбувається розволокнення колагенових елементів, різний рівень якого обумовлює отримання регулярних та нерегулярних пор, утворених відповідними видами фібрил, що аргументує ефект розупорядкування. На основі отриманих результатів можна зробити висновок про функцію різних елементів ієрархічної структури колагену. Наявність регулярних пор, утворених макромолекулами, мікрофібрилами та фібрилами, обумовлює транспортування вологи. Утриманню вологи сприяють і неколагенові гідрофільні включення. Функція розупорядкованих пор обумовлює акумулювання вологи. Нерегулярні пори, в свою чергу, забезпечують транспортування вологи в пористу структуру дерми.

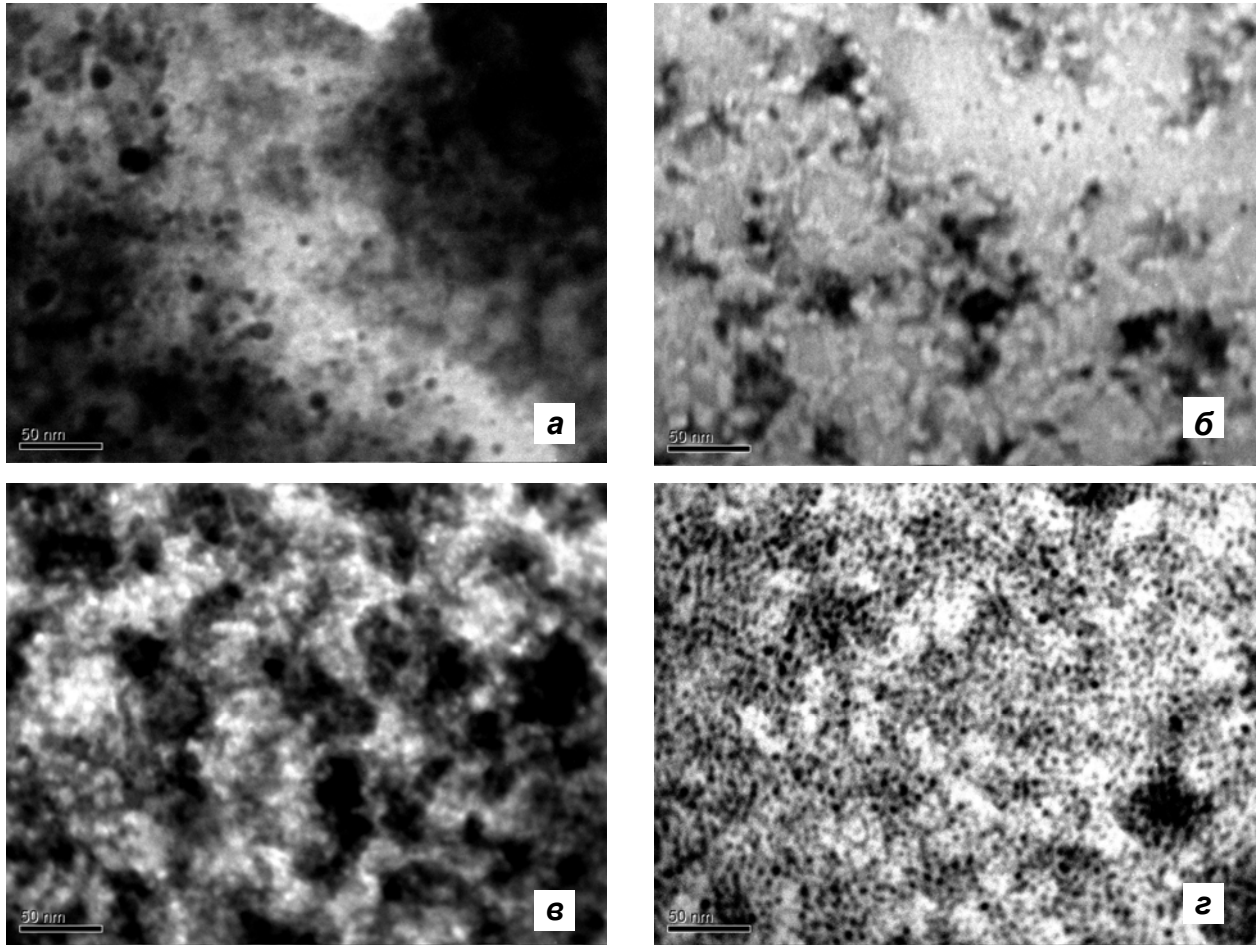


Рисунок 1.13 – Електронно-мікроскопічні зображення структури: шкури (а), голини (б), напівфабрикату хромового дублення (в) і наповненого високодисперсними мінералами (з)

В подальших процесах виробництва пориста структура дерми зберігається, але частково видозмінюється. Хромове дублення розупорядковує структуру на рівня макромолекул та мікрофібрил, що є результатом взаємодії мінеральних сполук з функціональними групами поліпептидних ланцюжків. Традиційне рослинне додублювання викликає розупорядкування структури на рівні фібрил, що призводить також до зменшення об'єму мезопор, які визначають транспортування вологи, і одночасно збільшує об'єм пор, які забезпечують необхідний вологовміст. При цьому зростає об'єм макропор, які забезпечують масо- і теплообмін з навколишнім середовищем. Сукупність цих факторів, може в подальшому призвести до погіршення еластичних властивостей дерми. Наступна обробка дисперсіями монтморилоніту сприяє упорядкуванню пористої структури на рівні первинних волокон та фібрил, відповідно, інтенсифікується транспортування вологи цими порами. Саме такі ефекти дозволять в подальшому прогнозувати необхідні властивості шкіряних матеріалів.

Таким чином, ступінь розвитку пористої структури дерми можна регулювати цілеспрямованим формуванням функціональних властивостей еластичних шкір при технологічних обробках шкіряної сировини. Найбільш інтенсивно зростає пористість дерми на стадії зоління, а фіксація її структури досягається на стадіях дублення і наповнювання. Якщо на підготовчих стадіях отримується голина зі шкіри розрихленням структури внаслідок видалення неколагенових утворень гідрофільного та гідрофобного характеру і розривом міжмолекулярних зв'язків на рівні окремих структурних елементів, то на стадіях фіксації отриманої структури дерми при мінеральному та органічному додублюванні можливий такий ефект завдяки ущільненню менш розмірних структурних елементів дерми на рівні мікрофібрил при дубленні сполуками хрому і на рівні фібрил при додублюванні танідами та наступному видаленні води з напівфабрикату при сушінні. Необхідність обробки напівфабрикату мінеральним наповнювачем – монтморилонітом зводиться до упорядкування структури на різних рівнях її організації шляхом ущільнення мікро- та мезоструктури. Вищезазначені перетворення обумовляють суттєві зміни функціональних властивостей шкір, що дозволяє розробити основи цілеспрямованого формування структури дерми відповідно до цільового призначення шкіряного матеріалу.

## 2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ КАПІЛЯРНО-ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ДЕРМИ

Дерма шкіри представляє собою типовий колоїдно-хімічний об'єкт, для якого електроповерхневі властивості відіграють важливу роль при всіх технологічних процесах виробництва шкіри. На кожному етапі обробки протікають колоїдно-хімічні явища, які обумовлюють фізико-хімічні зміни колагену та в значній мірі впливають на формування його структури, чим і визначають властивості готової шкіри.

### 2.1 Електроповерхневі властивості колагену дерми

В технологічних розчинах, що знаходяться в контакт з колагеном, окрім зіткнення та злипання частинок хімічних сполук між собою, аналогічні взаємодії відбуваються між ними та структурними елементами колагену, які сорбують та фіксують хімічні сполуки. Механізм таких колоїдно-хімічних явищ складний і залежить від дисперсності та стійкості хімічних систем.

Відповідно до сучасних уявлень щодо перебігу технологічних процесів [1, 2, 11, 87, 88] дію хімічних реагентів на структуру дерми слід розглядати як складний процес, який включає більш прості взаємопов'язані, що відбуваються як поступово, так і одночасно. Так будь-який технологічний процес починається з масоперенесення і дифузії частинок хімічної сполуки по капілярах до активних центрів безпосереднього контакту в дермі. Одночасно відбувається адсорбційна взаємодія та утворення хімічних зв'язків між функціональними групами колагену та хімічною сполукою. Взаємозв'язок таких явищ полягає в тому, що кожний етап процесу обумовлений попереднім та навпаки. При взаємодії реакційно-здатних груп колагену з хімічними сполуками, суттєву роль відіграють поверхневі сили, які регулюють дифузію частинок і залежать від природи взаємодіючих фаз.

Дифузія хімічних сполук в колаген дерми обумовлена електростатичними взаємодіями. Притягання між різнойменно зарядженими та відштовхування між однойменно зарядженими іонами, частинками проявляється на відстані між ними до 10 нм і визначається поверхневими силами далекої дії [89]. Хімічна взаємодія виникає лише на відстані менше 0,4 нм і супроводжується утворенням ковалентних і водневих зв'язків, обумовлює міцну фіксацію з колагеновою структурою дерми і впливає на дифузію хімічних реагентів.

Поверхневі сили відіграють суттєву роль в забезпеченні ефективного масопереносу та рівномірного розподілу частинок і

молекул хімічних сполук відносно активних центрів колагену. Переважною адсорбцією одного виду іонів (частинок) обумовлює різну швидкість дифузії і зв'язування протилежнозаряджених частинок в білковій структурі та виникнення різниці потенціалів між колагеном і робочим розчином [45, 90].

Встановлення ролі електроповерхневих явищ в процесах дифузії частинок або молекул хімічної сполуки в структуру колагену дає можливість спрогнозувати ефективність виконання технологічних процесів, які супроводжуються структурними ефектами. Переважна кількість існуючих наукових робіт [12-18, 31, 32, 51, 61, 67, 68, 79, 80, 91-95] присвячена окремим стадіям хімічних чи фізичних змін колагенової структури, результатом яких є розкриття хімічних взаємодій речовин з функціональними групами колагену або їх фізична дифузія в капілярно-пористу структуру біополімеру.

Дальнодіючі поверхневі сили впливають не тільки на моношар межі поділу фаз, але й діють на відстані десятки і сотні молекул, що прилягають до поверхневих шарів [89]. На відміну від однорідної об'ємної фази, в перехідній зоні між двома фазами існує поле електричних та молекулярних сил, яке згасає по мірі заглиблення в кожен суміжну фазу. Поверхневі сили обумовлюють виникнення і рівноважну величину міжфазного натягу та міжфазного скачка потенціалу і включають: міжмолекулярні, іон-електростатичні та структурні сили взаємодії.

Для ліофільних систем, до яких можна віднести колагенову структуру дерми, характерним є утворення граничних шарів розчинника з особливою структурою, що обумовлює необхідність враховування в балансі сил структурного ефекту. Таким чином, в колоїдних системах «колаген – хімічна частинка» між ними діють сили притягання міжмолекулярної природи та сили відштовхування електричного і структурного походження. Результат зіткнення частинок з поверхнею колагенового структурного елемента залежить від співвідношення сил притягання і відштовхування.

При поясненні колоїдно-хімічних процесів дифузії та фіксації хімічних частинок поверхнею колагенової структури слід враховувати геометричний стан кожної поверхні. В силу ієрархічної будови колагену, його структурні елементи розглядаються як циліндри, тоді контакт з частинками хімічних сполук може відбуватися на пласкій поверхні такого циліндру. При цьому колоїдна частинка хімічної сполуки має, переважно, сферичну будову з радіусом  $r$  або площину, яка характеризує її розміри.

Баланс поверхневих сил при колоїдно-хімічних взаємодіях поверхонь і частинок з урахуванням їх структурних та зарядних характеристик, дозволив сформулювати основні положення технологічних процесів структурних перетворень дерми з урахуванням електрохімічної поведінки колагену:

- формування структури дерми, що є результатом постадійних, послідовно виконувальних фізико-хімічних впливів хімічних речовин у водному середовищі, пов'язане з основними структурними та електрохімічними перетвореннями колагену дерми;

- вплив хімічних реагентів на властивості біополімеру полягає в їх дифузії та розподіленні в колагеновій структурі дерми на першому етапі обробки і подальшій хімічній взаємодії між функціональними групами колагену та хімічною сполукою;

- дифузійний масоперенос хімічних частинок та їх взаємодія з колагеном дерми регулюються поверхневими силами ближньої та дальньої дії, що включає співвідношення сил притягання та відштовхування між контактуючими поверхнями колагенової структури та хімічної частинки;

- для ефективної дифузії хімічної сполуки в структуру дерми необхідно, щоб колоїдна система характеризувалась агрегативною стійкістю під впливом дальнодіючих поверхневих сил, сили відштовхування між поверхнею колагенової структури і частинками хімічної сполуки переважали сили їх притягання, мінімальна відстань між контактуючими поверхнями має визначатись потенціальним бар'єром [96, 97]  $\Delta U_1 = 5 \div 15 kT$ , де  $\Delta U_1$  – потенціальний бар'єр, що запобігає зближенню частинок,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура, К;

- для міцної фіксації та утворення зв'язків між функціональними групами колагену і хімічної частинки необхідно навпаки, щоб сили притягання між поверхнею колагенової структури та частинками хімічної сполуки переважали сили їх відштовхування, дальнодіючі поверхневі сили змінювались на хімічні сили ближньої дії, а відстань між контактуючими поверхнями була менше за відстань, що відповідає потенціальному бар'єру  $\Delta U_1 = 5 \div 15 kT$ ;

- дифузія і фіксація хімічних сполук в колагеновій структурі дерми обумовлені структурними та зарядними характеристиками як колагену так і хімічної частинки, що включає розміри капілярно-пористої структури біополімеру, радіус частинки хімічної сполуки, з урахуванням їх співвідношення, та заряди і електрокінетичні потенціали поверхонь. Інтенсивність та радіус дії поверхневих сил визначається не тільки їх розмірами, але й величиною потенціалів частинки і структурного елемента поверхні.

В цілому, слід зазначити, що ефективність цілеспрямованих змін фізико-хімічних властивостей колагену дерми, які керуються поверхневими силами як на стадії дифузії, так і на стадії взаємодії хімічних реагентів з колагеном, залежать від структурно-сорбційних та електрохімічних характеристик дерми.

Наявність різних іоногенних груп в поліпептидних ланцюжках колагену відіграє важливу роль в стабілізації його структури та визначає реакційну здатність по відношенню до інших речовин. Завдяки одночасній присутності кислотних і основних груп дерма веде себе як типовий амфоліт, тобто в залежності від  $pH$  середовища може нести як позитивний, так і негативний електричний заряд. При цьому в нативному стані відбувається взаємокомпенсація позитивно і негативно заряджених груп біополімеру, що відповідає ізоелектричному стану, а значення  $pH$  – ізоелектричній точці колагену (ІЕТ). Для білків вже давно встановлено [98], що в ІЕТ існує визначне співвідношення між концентрацією  $H^+$ -іонів та константами електролітичної дисоціації води  $K_w$ , водневих розчинів основної  $K_{очн}$  та кислотної  $K_k$  форми колагену:

$$[H^+] = \sqrt{K_k K_w / K_{очн}} \quad (2.1)$$

В розчинах електролітів значення  $pH$ , що характеризує ІЕТ амфоліта зменшується чи зростає. Заряд дерми в даному випадку визначається не тільки присутністю  $H^+$  і  $ОН^-$ -іонів колагену, але й аніоном і катіоном електроліту. У випадку поглинання амфолітом однакової кількості  $H^+$  і  $ОН^-$  іонів перебуває в ізоіонному стані [99], що відповідає точці нульового заряду (ТНЗ). Тільки для нативного стану колагену ІЕТ і ТНЗ співпадає за значеннями  $pH$ .

ІЕТ і ТНЗ дерми відповідно до  $pH$  визначають структурну стабільність колагенової організації та обумовлюють її механічні властивості. Колаген дерми при  $pH$  ІЕТ і можливий одночасній електролітичній дисоціації карбоксильних та аміногруп може утворювати подвійний іон – цвіттеріон:



Це припущення підтверджується характером змін механічних властивостей дерми: міцності, твердості, опору до тертя тощо (рис. 2.1).

Ймовірно, що в кислих та лужних зонах  $pH$  взаємне електростатичне відштовхування однойменних зарядів, що розташовані вздовж поліпептидного ланцюжку, різко знижує міцність дерми. Це суттєво спрощує розтирання-подрібнювання дерми та отримання стійких дисперсій біополімеру. Навпаки, в зоні  $pH$  ІЕТ, в результаті взаємного притягання різнойменних зарядів, міцність дерми максимальна, що суттєво гальмує та ускладнює розтирання-

подрібнювання та дестабілізує стійкість дисперсії біополімеру. Безперечно, такі взаємодії зарядів супроводжуються відповідними конформаційними змінами в ієрархічній будові колагену, що обумовлює механічні властивості дерми.

IET і THЗ тісно взаємопов'язані з їх кислотно-основними властивостями, тому визначення і вивчення взаємозв'язку відповідно до основних технологічних процесів сприятиме не тільки розкриттю механізмів виробництва шкіри, а й дозволить оптимізувати та регулювати технологічні режими обробки колагену.

В силу ефективних хімічних впливів на колагенову структуру дерми під час основних технологічних етапів виробництва шкіри та відповідних хімічних взаємодій з основними реакційно-здатними групами білка, відбувається постійна зміна величини та виду заряду поверхні колагенового елементу. Такі перетворення призводять відповідно і до зміщень  $pH$  IET і THЗ білка, що суттєво змінює його кислотно-основні властивості та електрохімічну поведінку. Фізичний вплив таких змін пов'язаний зі структурними перетвореннями та відповідними змінами структурно-сорбційних властивостей колагенової організації, що, в свою чергу, визначає доступність дерми щодо дифузії, масоперенесення та фіксації хімічних речовин в її структурі.

В зв'язку з цим для аналізу електрохімічних та структурних характеристик колагену на основних технологічних стадіях виробництва шкіри постадійно були отримані зразки відповідного стану дерми за традиційною технологією виробництва еластичних шкір для верху взуття [100]. Шляхом застосування широкого спектру колоїдно-хімічних методів визначення адсорбційних параметрів дерми оцінена питома поверхня колагенової структури дерми на різних стадіях її перетворень та формування (табл. 2.1).

Застосування методу адсорбції метиленового блакитного для досліджень адсорбційних параметрів напівфабрикату хромового дублення не може бути врахованим як достовірним, оскільки

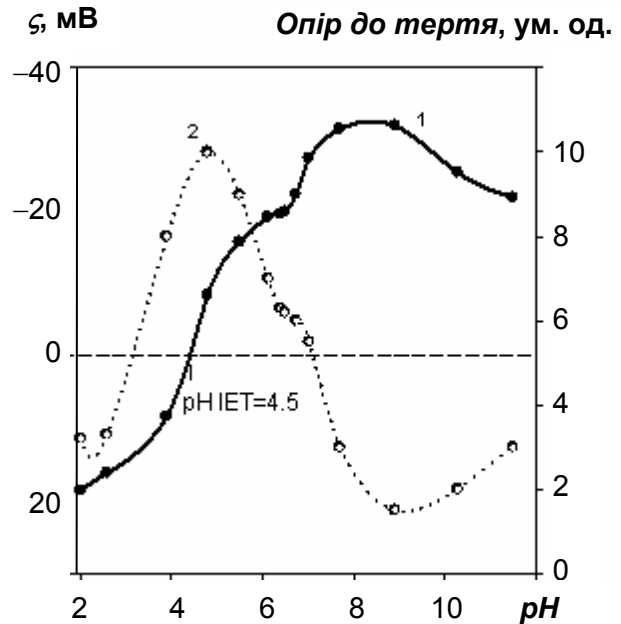


Рисунок 2.1 – Залежність електрохімічних (1) і механічних (2) показників колагену дерми від  $pH$  середовища

однойменний заряд поверхні структурних елементів дерми і катіонів барвника обумовлює електростатичне відштовхування, що гальмує дифузію та фіксацію катіонів метиленового блакитного і напівфабрикату. Нейтралізація та зменшення позитивних зарядів поверхні відповідно до технологічної обробки, сприяє зростанню адсорбції барвника і питомої поверхні структури дерми.

Таблиця 2.1 – Адсорбційні параметри колагенової структури дерми

Адсорбент	Питома поверхня напівфабрикату, м <sup>2</sup> /г, після					
	хромо- вого дуб- лення	нейтра- лізації	органічного додублю- вання	мінераль- ного напов- нювання	рідинного фарбу- вання	емульсій- ного жи- рування
1 Метиленовий блакитний	—	14,6	24,7	58,5	—	—
2 Азот	12,1	21,4	19,6	25,6	21,4	8,2
3 Азот	16,7	29,5	26,5	35,7	28,9	11,3
4 Октан	216,0	—	197,0	195,0	—	—

Примітка. Використано метод: 1 – адсорбційний, 2 – БЕТ, 3 – Ленгмюра, 4 – ЕКП

Аналогічна тенденція та різке зростання рівня адсорбції і, відповідно, питомої поверхні зразків спостерігається на стадіях рідинного оздоблення, що передбачає виконання традиційного додублювання і мінерального наповнювання. Домінуючий вклад в таку тенденцію вносить наповнювання напівфабрикату модифікованою дисперсією ММТ. Завдяки дисперсності та високорозвиненої питомої поверхні з рівнем в 750 м<sup>2</sup>/г, мінеральні частинки адсорбуються, екранують структурні елементи дерми та створюють антиадгезивний шар на їх поверхнях, чим запобігають склеюванню та підвищують доступність структури щодо дифузії хімічних реагентів на подальших технологічних стадіях її обробки.

Як показують дані табл. 2.1 визначені значення питомої поверхні дерми різними методами мають суттєві відмінності. Це пояснюється різницею в природі та розмірах молекул адсорбатів, що застосовуються для оцінки адсорбційних параметрів. Цілком зрозуміло, що мікропори дерми менш доступні для адсорбції органічних катіонів МБ ( $\omega_0 = 135 \text{ \AA}^2$ , де  $\omega_0$  – площа, яку займає адсорбована молекула) порівняно з низькомолекулярним сорбатом. Слід відзначити, що адсорбція азоту малочутлива до природи поверхні дерми. Враховуючи менші розміри молекули азоту ( $\omega_0 = 13\text{-}14 \text{ \AA}^2$ ) слід було очікувати більш високих значень питомої поверхні, ніж фактично отримано. Ймовірно, низька температура рідкого азоту ( $-193 \text{ K}$ ) відповідно до методики досліджень методом БЕТ викликає ущільнення структури колагену, що приводить до

суттєво нижчих значень. Це, в свою чергу, вплине на отримання аномально високих значень щільності поверхневого заряду дерми.

Суттєво більші значення питомої поверхні 216,0-195,0 м<sup>2</sup>/г, що отримані при дослідженнях адсорбційних параметрів методом ЕКП, характеризують більшу доступність структури дерми після проведення відповідних технологій. Це дозволяє в подальшому оцінити щільність поверхневого заряду і відповідні електрохімічні властивості колагену з урахуванням технологічних обробок.

Інформативним способом виявлення характеру змін кислотно-основних та електроповерхневих властивостей колагену дерми в процесі обробки є суміщення кривих потенціометричного титрування дисперсій біополімеру після технологічних процесів в присутності індиферентного електроліту 0,1 М. Результати потенціометричного титрування та дані питомої поверхні дерми (табл. 2.1) дозволили оцінити кількість зв'язаної кислоти та лугу залежно від *pH* середовища та встановити відповідну щільність поверхневого заряду і ТНЗ дерми після основних технологічних процесів виробництва шкіри. Сумісно із залежностями електрокінетичного  $\zeta$ -потенціалу дерми та відповідних значень залежності ІЕТ від *pH* середовища, ці дані необхідні для контролю, оптимізації і прогнозування технологій виробництва шкіряних матеріалів.

Вплив основних технологічних процесів виробництва шкіри на кислотно-основні властивості дерми чітко проявляється в аналізі залежностей  $\Delta pH = f(pH_{рієн})$ , де  $\Delta pH = pH_0 - pH_p$  є різниця між *pH* вихідного фонового розчину і *pH* рівноважної суспензії дерми (рис. 2.2). Звідки амплітуда змін  $\Delta pH$  зменшується в напрямку від голини до напівфабрикату хромового дублення.

Якщо для нативної дерми сировини значення *pH* ІЕТ співпадає з ТНЗ і відповідає 6,5 і кількісно підтверджує амфотерність колагену через рівновагу позитивного та негативного заряду, то в стані голини кількість кислотних груп дерми переважає кількість основних. Лужна ємність голини за кількісним значенням вище відповідного показника для нативної дерми, а кислотна – значно нижча за даними [22, 25]. Це пояснює те, що справжній максимум зв'язування кислоти може бути досягнутий тільки при *pH* 1-2. Крім того, значення констант дисоціації *pK* для  $-NH_2$  і  $-COOH$ -груп можуть сильно змінюватись під впливом близького розташування полярних груп в структурі дерми [19, 20].

Аналіз кривих титрування виявив, що всі подальші процеси призводять до зниження кількості поглинутого лугу, тобто до зменшення числа кислотних  $-COOH$ -груп. Максимальне зниження лужної ємності колагену спостерігається після хромового дублення та наповнювання.

Це пов'язано з входженням значної частини карбоксильних груп при дубленні у внутрішню сферу хромового комплексу та блокуванні її здатності до взаємодії з лугом.

Дані рис. 2.2 свідчать про порушення кислотно-основної рівноваги під впливом технологічних обробок. Перетинання залежностей  $\Delta pH = f(pH_{рівн})$  з віссю  $pH_p$  відповідає ТНЗ щодо стану дерми. ТНЗ для голини при  $pH = 6,3$  після хромового дублення сильно зміщується в кислу зону від ТНЗ на рівні  $pH$  3,8-4,0, а подальші процеси рідинного оздоблення переміщують ТНЗ в більш нейтральну зону. Порівняння залежностей зарядових характеристик від  $pH$  на кожному технологічному етапі з урахуванням попереднього процесу обробки дозволяє проаналізувати зміну заряду та потенціалу дерми.

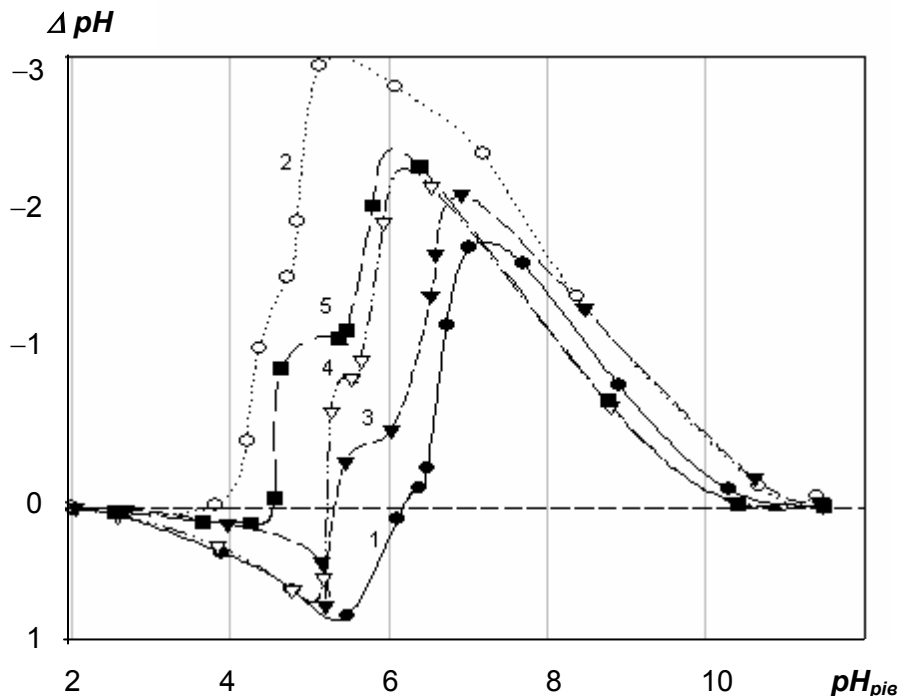


Рисунок 2.2 – Зміщення величин  $pH$  0,01 М розчину  $KCl$  від рівноважного значення  $pH$  ( $\Delta pH$ ) після його контакту з дермою на різних технологічних стадіях обробки: 1 – голина; напівфабрикат 2 – хромового дублення, 3 – наповнений монтморилонітом, 4 – фарбований, 5 – жирований

Аналіз суміщених залежностей  $\zeta$ -потенціалу та щільності поверхневого заряду  $\sigma_0$  голини від  $pH$  середовища при постійній іонній силі фонового розчину  $KCl$  дозволив обґрунтувати наступні уявлення:

- положення ІЕТ і ТНЗ голини вказує на те, що кислотний характер голини проявляється сильніше лужного;
- положення ІЕТ голини ( $pH = 4,3$ ) та зони негативного і позитивного заряду поверхні дерми характеризують ступінь спорідненості дерми до аніонних або катіонних речовин;
- S-образний характер залежностей заряду і потенціалу дерми від

$pH$  середовища свідчить про дисоціативний механізм походження електричного заряду дерми;

– межі зміни щільності заряду дерми  $\sigma_0$  (10-150  $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ ) дозволяють віднести її до високо заряджених колоїдно-хімічних об'єктів в зоні  $pH$  від 2,0 до 12,0, та до слабо заряджених – в зоні  $pH$  від 3,5 до 7,0;

– зона «плато» з мінімальним зарядом на залежності  $\sigma_0 = f(pH)$  ( $pH = 3,5-7,0$ ) свідчить про область максимальної стійкості дерми до кислотних та лужних обробок (рис. 2.3).

Хромове дублення різко змінює характер залежності  $\zeta$ -потенціалу дерми від  $pH$  середовища (рис. 2.4). Це пояснюється, в першу чергу, перезарядкою поверхні СЕК дерми, яка набуває позитивного заряду в межах  $pH$  2,0-7,5 та в зміщенні всієї залежності в лужну зону більш як на 3 одиниці  $pH$ .

Як видно з рис. 2.4 і 2.5 взаємодія дерми з хромсульфатним дубителем супроводжується сильними зарядовими ефектами і проявляється в зміщенні ТНЗ в кислу область від  $pH$  6,0 до 4,0 та одночасним зсувом ІЕТ в протилежну позитивну зону  $pH$  від 4,3 до 7,5. Порівняно з голиною, щільність заряду дерми хромованого дублення в кислій і, особливо, в лужній області  $pH$  зменшується (рис. 2.5), що підтверджує участь карбоксильних та аміногруп у взаємодії з поліоксикатіонами хрому та їх входженням у внутрішню координаційну сферу хромових комплексів.

Рівень зниження негативного заряду свідчить, що тільки на  $\sim 1/10$  частину  $\text{COOH}$ -групи зв'язуються з хромовими комплексами. Але, оскільки адсорбція катіонних комплексів часто досягає 50-60 % від числа амінокислотних залишків в структурі колагену [19, 20, 45], то паралельно з координаційними утворюються електровалентні зв'язки між іонізованими групами колагену та комплексними іонами хрому протилежного заряду, які доповнюються силами притягання Ван-дер-Ваальса. Відповідно до рис. 2.4 і 2.5, область стійкості напівфабрикату

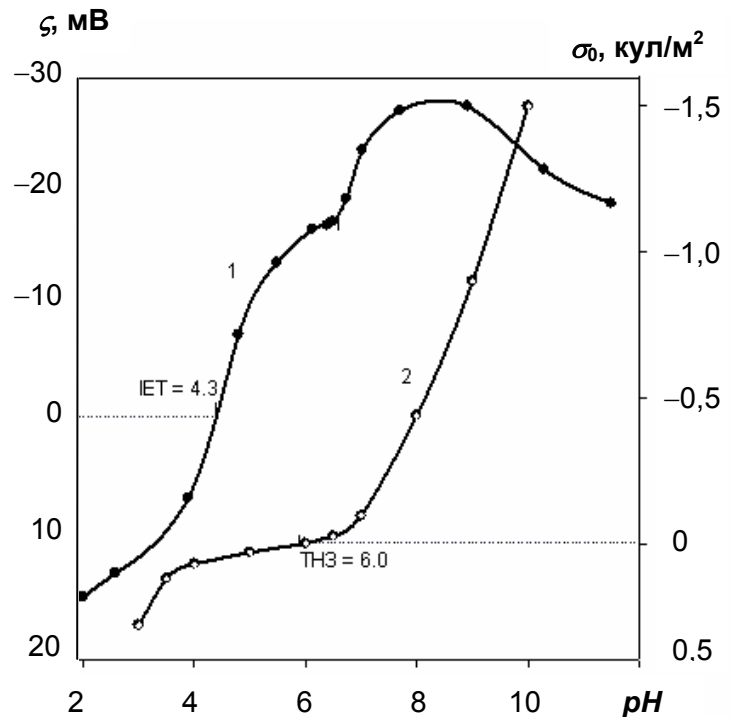
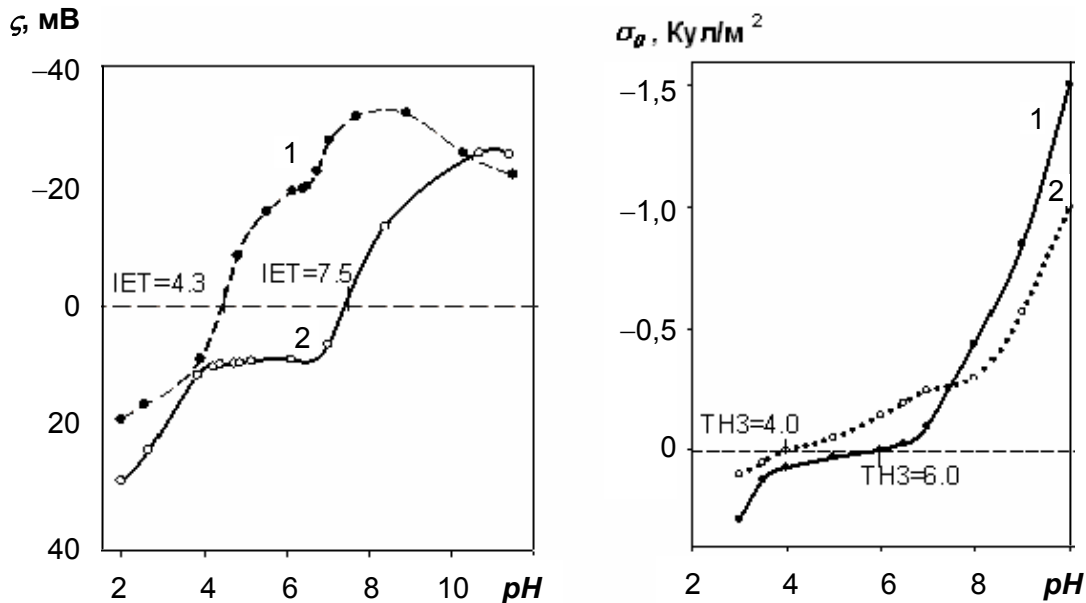


Рисунок 2.3 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу (1) і щільності поверхневого заряду  $\sigma_0$  (2) голини при сталій іонній силі  $\text{KCl}$  0,01М від  $pH$ -системи

хромованого дублення обмежена значеннями  $pH$  2,0-7,0. За цими межами відбувається роздублювання дерми.



↑ Рисунок 2.4 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу голини (1) і напівфабрикату хромового дублення (2) при сталій іонній силі фоновому розчину  $KCl$  0,01M від  $pH$  системи  
 Рисунок 2.5 – Залежність щільності поверхневого заряду  $\sigma_0$  голини (1) і напівфабрикату хромового дублення (2) від  $pH$  системи ↑

Відповідно [101], такі явища, як перезарядка поверхні та суттєві зміщення IET і THЗ обумовлюються специфічною адсорбцією іонів. Напрямок зсуву вказує на знак іону, який адсорбується, переважно, специфічно. Якщо це аніон, то  $\Delta THЗ$  має позитивний знак, а  $\Delta IET$  – негативний. При адсорбуванні катіону знаки змінюються.

Відповідно до дерми, для якої потенціалвизначними іонами є  $H^+$  та  $OH^-$  і які обумовлюють величини її IET та THЗ, в умовах відсутності специфічної адсорбції, IET і THЗ співпадають. Але після дозування електроліту, наприклад розчину основного сульфату хрому під час дублення голини, гідроксохромові катіони адсорбуються специфічно, а аніони  $SO_4^{2-}$  – тільки неспецифічно за рахунок електростатичних сил. В такій ситуації комплексні катіони хрому накопичуються на поверхні доступних СЕК і суттєво впливають на рівновагу іонів  $H^+$  і  $OH^-$  при визначенні THЗ. До адсорбції іонів хрому  $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ , а після адсорбції  $\Gamma_{H^+} < \Gamma_{OH^-}$ , тому що адсорбція гідроксилів  $OH^-$  збільшується, а протонів  $H^+$  зменшується під впливом позитивного заряду катіону хрому. Для поновлення умови THЗ ( $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ ) необхідно підвищити концентрацію  $H^+$ -іонів в об'ємі. Отже, після хромового дублення THЗ теоретично і, як доведено практично (рис. 2.4 і 2.5), зміщується в кислу область.

В результаті специфічної адсорбції гідроксохромових катіонів  $\zeta$ -потенціал стає більш електропозитивним, а IET дерми хромового

дублення може бути досягнута в результаті адсорбції більшої кількості гідроксил  $OH^-$ -іонів. Отже, ІЕТ дерми після хромового дублення катіонними комплексами хрому зміщується в лужну зону (рис. 2.4).

Подібна тенденція відтворюється і при специфічній адсорбції аніонів, що характерно при технологічних процесів рідинного оздоблення негативно-зарядженими частинками – додублювання, наповнювання, фарбування та жирування напівфабрикату.

В табл. 2.2 наведена комплексна оцінка змін кислотно-основних властивостей колагену відповідно до технологічних обробок. Найбільш суттєві зарядові зміни спостерігаються для голини та хромового напівфабрикату.

**Таблиця 2.2 – Значення рН ізоелектричної точки і точки нульового заряду дерми на різних технологічних етапах її обробки**

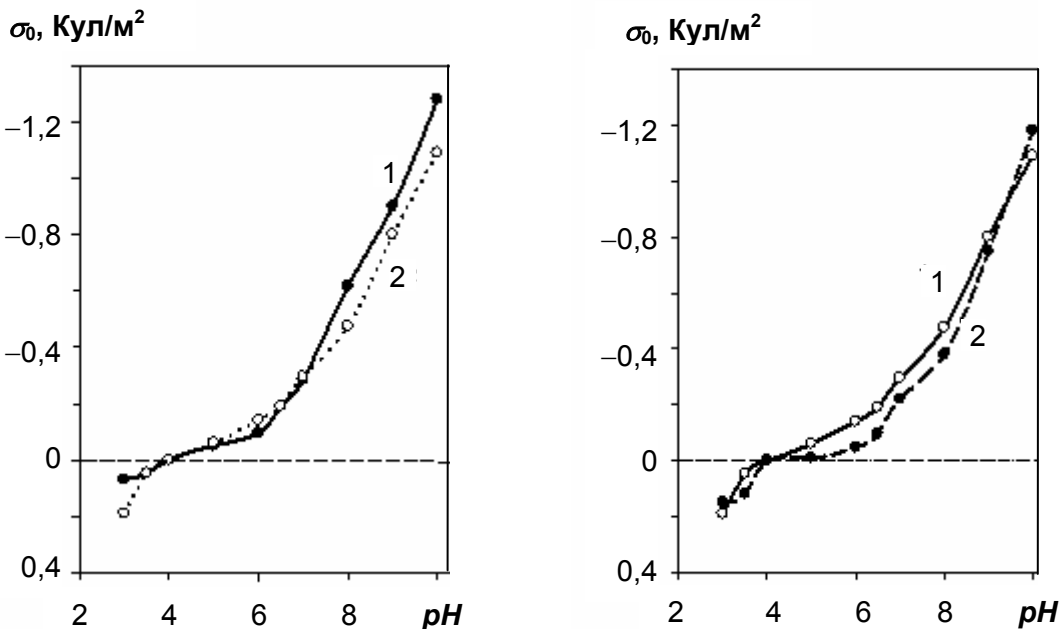
Дерма		Значення рН в	
		ТНЗ	ІЕТ
Сировина		6,5	
Голина		6,0	4,3
Напівфабрикат	хромового дублення	3,8	7,5
	нейтралізований	4,0	5,2
	додублений органічними сполуками	4,5	4,8
	мінерального наповнювання	5,0	4,3
	фарбований	5,0	3,3
	емульсійного жирування	4,5	3,8

Передбачена технологією виробництва шкіри нейтралізація напівфабрикату хромового дублення, сприяє подальшому зміцненню зв'язків фіксованих хромових комплексів і їх видозміненню через витіснення з внутрішньої сфери кислотних залишків функціональними групами колагену та входження в комплекс аніонних залишків нейтралізувальних агентів, в тому числі гідроксильних груп.

Саме додатковим входженням при нейтралізації  $COOH$ -груп колагену у внутрішню сферу хромових комплексів і пояснюється ефект зміщення ТНЗ нейтралізованого напівфабрикату до рН 4,0, а щільність дерми при зростанні рН > 7 зменшується (рис. 2.6). Ступінь нейтралізації має позитивне значення для подальших процесів рідинного оздоблення та визначає якість готової шкіри.

На відміну від змін електроповерхневих характеристик голини, які призводять до структурних перетворень білка, причина зміщення ТНЗ напівфабрикату хромового дублення і при подальших процесах рідинного оздоблення обумовлена зі специфічною адсорбцією аніонів в щільній частині ПЕШ (шар Штерна).

Подальші процеси рідинного оздоблення напівфабрикату створюють менший вплив на зміну кислотно-основних властивостей колагену та його електрохімічну поведінку, але в більшій мірі направлені на його об'ємне формування, тому передбачають обробки такими хімічними матеріалами, які б забезпечували фіксацію пористості, наповнення структури, підвищення щільності лицьового шару. Вплив органічних дубителів аніонної природи на перетворення дерми в період традиційного органічного додублювання супроводжуються зміщенням ТНЗ нейтралізованого напівфабрикату з  $pH$  4,0 до 4,5 (рис. 2.7). При цьому характерним є зниження практично в два рази щільності заряду дерми по всій області  $pH$ , що позитивно впливає на якість дифузії хімічних сполук при подальших процесах рідинного оздоблення.



↑ Рисунок 2.6 – Залежність щільності поверхневого заряду  $\sigma_0$  напівфабрикату хромового дублення (1) і нейтралізованого (2) від  $pH$  середовища

↑ Рисунок 2.7 – Залежність щільності поверхневого заряду напівфабрикату  $\sigma_0$  нейтралізованого (1) і додубленого органічними сполуками (2) від  $pH$  середовища

Загальними задачами наповнення напівфабрикату є: вирівнювання товщини і щільності шкіри за топографічними ділянками, підвищення стійкості матеріалу до зовнішніх впливів та формування об'ємної структури дерми. Через схожість ефектів, що досягають після дії органічними дубителями, на практиці для наповнювання застосовують рослинні та синтетичні дубителі. При цьому процес наповнювання виконують диференційовано залежно від цільового призначення шкіряного матеріалу.

При виробництві шкір з природною лицьовою поверхнею застосовують двофазне додублювання. На першій фазі використовують

синтетичні дубителі, які надають поверхні ніжності, щільності та здатності рівномірно зафарбовуватись. Друга фаза пов'язана з використанням танідного дублення, що якісно наповнює та підвищує об'ємний вихід готової шкіри. Відповідно до колоїдно-хімічних змін, синтетичні дубителі знижують позитивний заряд дерми, що попереджає зв'язування танідів дермою на лицьовій та бахтармянній поверхні і сприяє дифузії останніх в об'єм структури.

В сучасному шкіряному виробництві широко використовуються як наповнювачі водорозчинні полімери. На відміну від водних дисперсій полімерів, які знижують гідрофільність готових шкір, її гігієнічні властивості, вихід шкір за площею [41], водорозчинні полімери здатні вступати в хімічну взаємодію з колагеном, утворювати додаткові поперечні зшивки типу «білок–полімер–білок» чи «білок–полімер–дубитель–білок» і таким чином, структурувати і наповнювати дерму. Серед найпоширеніших полімерних наповнювачів стійкість дерми до усадки при висушуванні підвищують акрилати, які при зберіганні матеріалу запобігають його пересиханню і зниженню міцності.

Однак особливий вплив на формування структури дерми проявляють мінеральні наповнювачі, якими є модифіковані дисперсії монтморилоніту. Саме їх застосування супроводжується одночасно багатьма позитивними ефектами, які проявляються в підвищенні об'ємного виходу дерми, і полягають в:

- зворотному структуруванню в результаті наповнювання;
- запобіганню склеюванню мікроструктури дерми завдяки екрануванню активних центрів поверхні структурних елементів;

- демпферному ефекті фіксованих дермою частинок ММТ при деформації і висушуванні напівфабрикату, який забезпечує фіксацію, збереження пористості та оптимального кута нахилу колагенових пучків, що запобігає усадці структури.

Внаслідок наповнювання і екранування активних центрів структурних елементів дерми відбувається зменшення щільності поверхневого заряду дерми (рис. 2.8, 2.9) та вирівнювання електрохімічних властивостей напівфабрикату:  $pH_{\text{ІЕТ}} \approx pH_{\text{ТНЗ}} \approx 4,3-5,0$  (табл. 2.2).

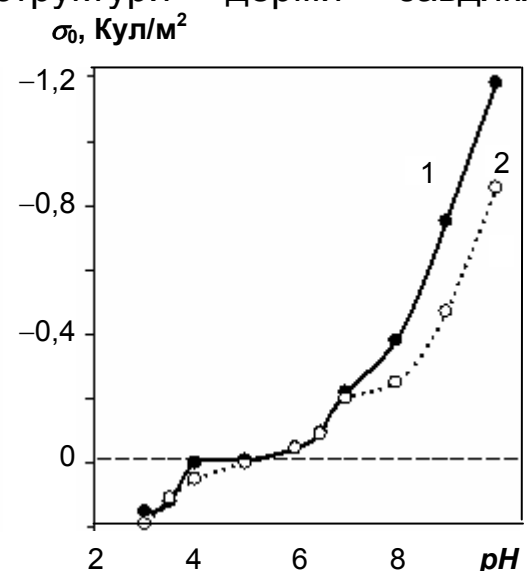


Рисунок 2.8 – Залежність щільності поверхневого заряду напівфабрикату  $\sigma_0$  органічного додублювання (1) і наповненого (2) від рН середовища

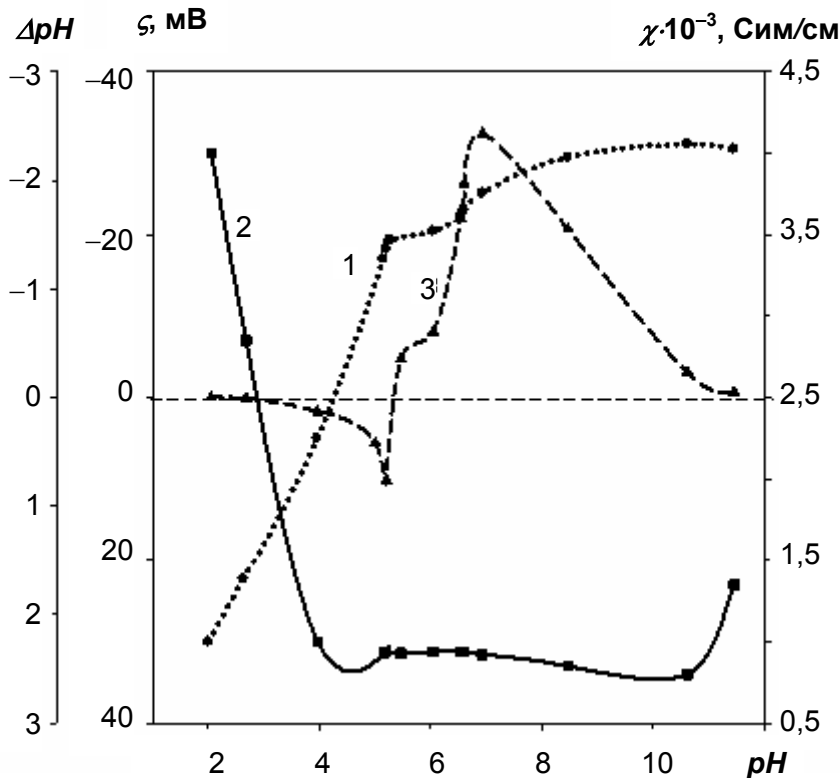


Рисунок 2.9 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу (1), питомої електропровідності (2) та щільності поверхневого заряду напівфабрикату  $\sigma_0$  (3) наповненого при сталій іонній силі KCl 0,01M від pH середовища Залежність електрохімічних (1) і механічних (2) показників колагену дерми від pH середовища

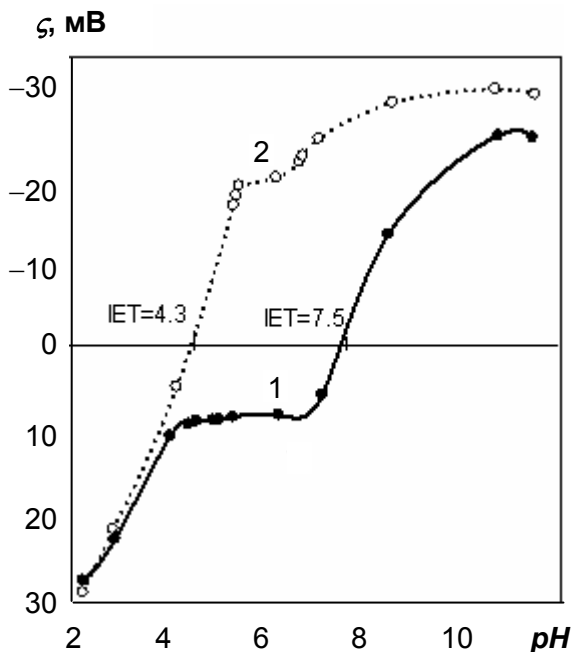


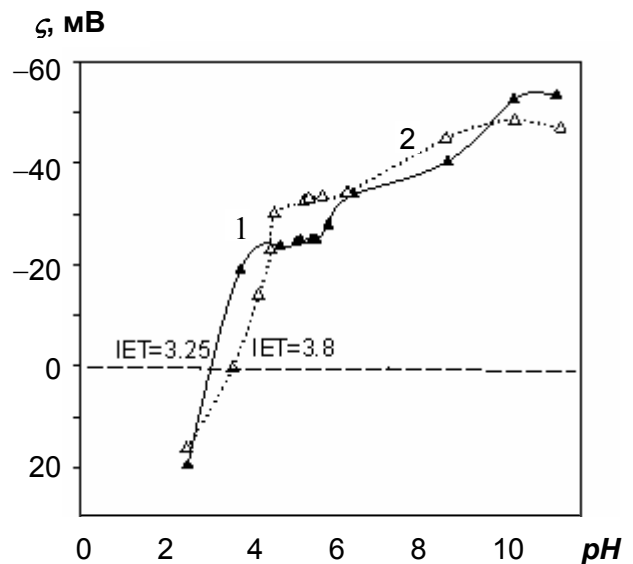
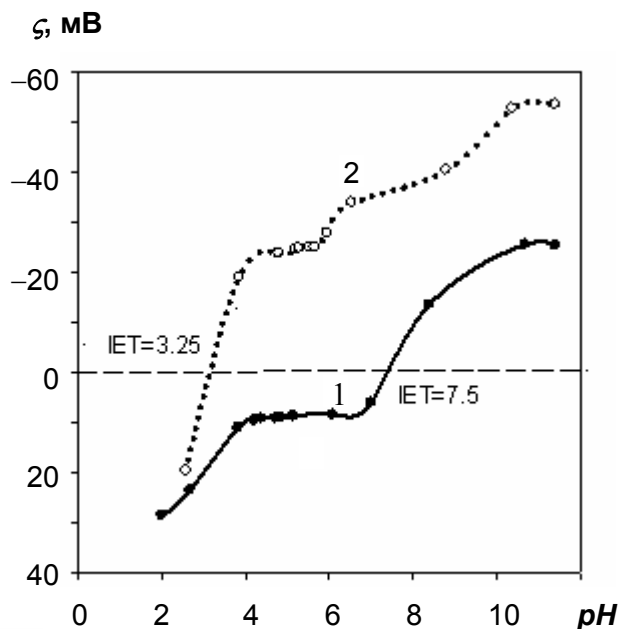
Рисунок 2.10 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу напівфабрикату хромового дублення (1) і наповненого монтморилонітом (2) від pH середовища

Разом з тим, органічне додублювання і наповнювання напівфабрикату хромового дублення негативно зарядженими частинками монтморилоніту супроводжується зміною його позитивного заряду і  $\zeta$ -потенціалу на негативний (рис. 2.10) в широкому інтервалі pH. При цьому зміщується ІЕТ хромового напівфабрикату від pH 7,5 до 4,3, що в подальших обробках сприяє якіснішому його фарбуванню і жируванню [102].

Отже, в процесах додублювання і наповнювання відбувається зміщення ІЕТ напівфабрикату в область більш низьких значень pH, що обумовить зменшення ступеня зв'язування аніонних барвників

структурою дерми та сприятиме дифузії барвника в об'єм дерми. В зв'язку з цим фарбування напівфабрикату необхідно починати при  $pH$  розчину, близькому до  $pH$  ІЕТ, а для фіксації барвника знижувати  $pH$  до заданих електрохімічних характеристик колагену дерми. При фарбуванні напівфабрикату хромового дублення кислотними барвниками  $pH$  розчину підтримують в межах 4,5-5,0.

Під час традиційного фарбування аніонними барвниками, зокрема прямим чорним 3, суттєво змінюються електрохімічні властивості колагену дерми (рис. 2.11). При цьому ІЕТ фарбованого напівфабрикату зміщується в кислу область до  $pH$  3,25, а ТНЗ – до  $pH$  5,0. Крім того зростає величина негативного  $\zeta$ -потенціалу. Всі зарядові ефекти обумовлені специфічною адсорбцією аніонів барвника на поверхні елементів колагенової структури.



↑ Рисунок 2.11 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу напівфабрикату хромового дублення (1) і наповненого монтморилонітом (2) від  $pH$  середовища

↑ Рисунок 2.12 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу напівфабрикату фарбованого (1) і жированого (2) від  $pH$  середовища

На заключній стадії традиційного рідинного оздоблення напівфабрикату – емульсійному жируванні, частинки жирувальної емульсії дифундують в об'єм дерми, а після її розшарування адсорбуються структурними елементами. Поглинання жирувальних речовин напівфабрикатом та їх розподілення в об'ємі дерми залежить, в основному, від хімічної природи, електрохімічних властивостей та агрегативної стійкості жирувальної емульсії, способу дублення та характеру попередніх технологічних процесів [103]. Особливе значення при цьому має заряд і  $\zeta$ -потенціал дерми, що обумовлено попередньою її обробкою. Чим менша різниця  $\zeta$ -потенціалу між поверхнею СЕК та

частинками жирувальної емульсії, тим глибше в об'єм напівфабрикату здатні дифундувати жирувальні речовини.

Слід відзначити, що для глибокої дифузії та підвищення рівномірності розподілу жирувальних речовин в напівфабрикаті важливо виконувати його обробку при  $pH$  близьких до значень  $pH$  ІЕТ, який набула дерма в результаті попередньої обробки.

Вплив жирування напівфабрикату на електроповерхневі властивості колагену (табл. 2.2, рис. 2.12) полягає в зміщенні ТНЗ в кислу область від  $pH$  5,0 до 4,5, а ІЕТ – до  $pH$  3,8, що обумовлено взаємодією сульфогруп жирувального матеріалу з дермою, відповідним зростанням лужної ємності колагену та посиленням негативного заряду і  $\zeta$ -потенціалу напівфабрикату.

Порівнянням залежностей  $\sigma_0 = f(pH)$  для сітчастого та сосочкового шарів дерми виявлено деякі відмінності в їх електрохімічній поведінці. Як видно з рис. 2.13 практично після всіх обробок криві залежностей  $\sigma_0 = f(pH)$  для сітчастого шару, як в кислому, так і в лужному середовищі

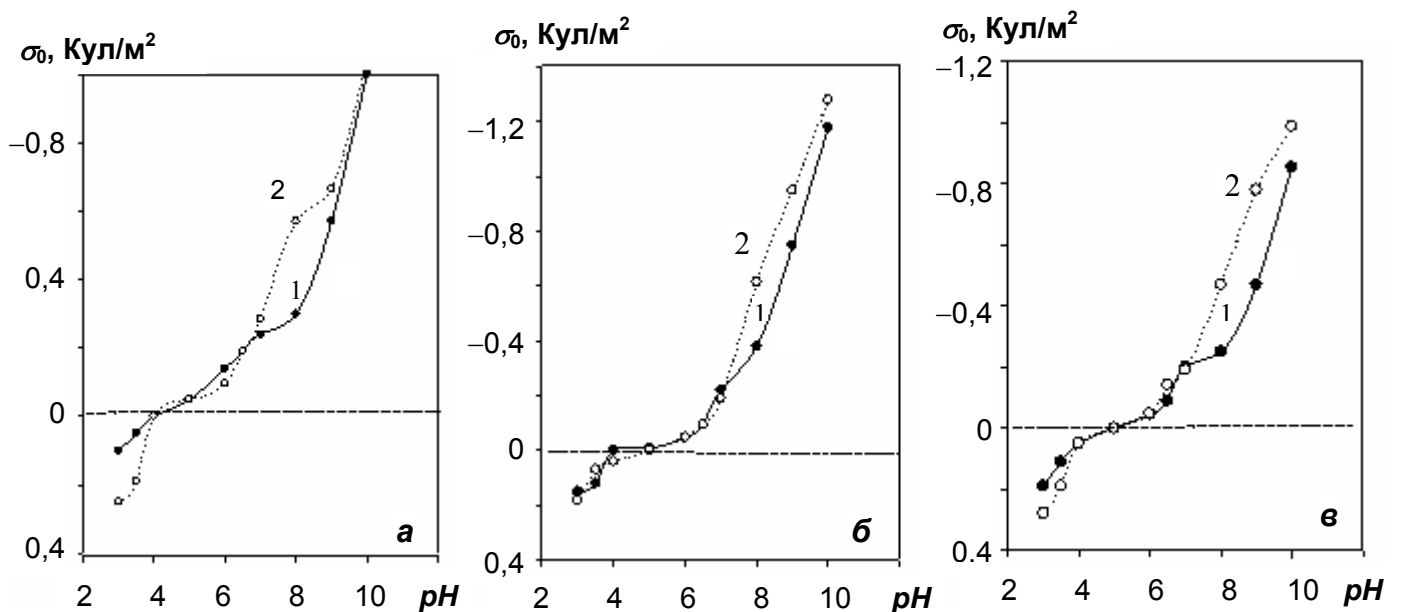


Рисунок 2.13 – Залежність щільності поверхневого заряду від  $pH$  середовища напівфабрикату: хромового дублення (а), органічного додублювання (б), наповненого монтморилонітом (в) для шару дерми 1 – сосочкового, 2 – сітчастого

характеризуються більшою інтенсивністю порівняно з кривими для сосочкового шару. Така поведінка обумовлена різною доступністю структури цих шарів для частинок хімічних сполук, що обумовлює різну швидкість та рівень ефективності того чи іншого технологічного процесу.

Загальні залежності електроповерхневих властивостей колагену, що наведені на  $pH$ -залежностях щільності заряду та  $\zeta$ -потенціалу під час технологічних обробок (рис. 2.14, 2.15) дали можливість виявити закономірне зменшення щільності поверхневого заряду дерми як в

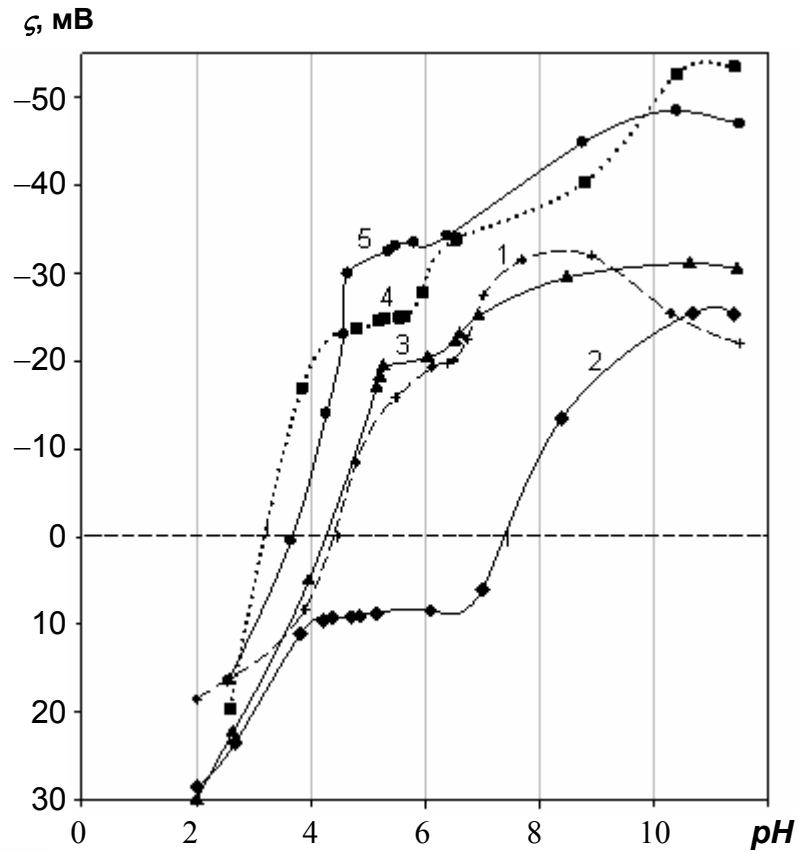


Рисунок 2.14 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу дерми від рН середовища:  
 1 – голина; напівфабрикат 2 – хромового дублення,  
 3 – наповнений монтморилонітом, 4 – фарбований, 5 – жирований

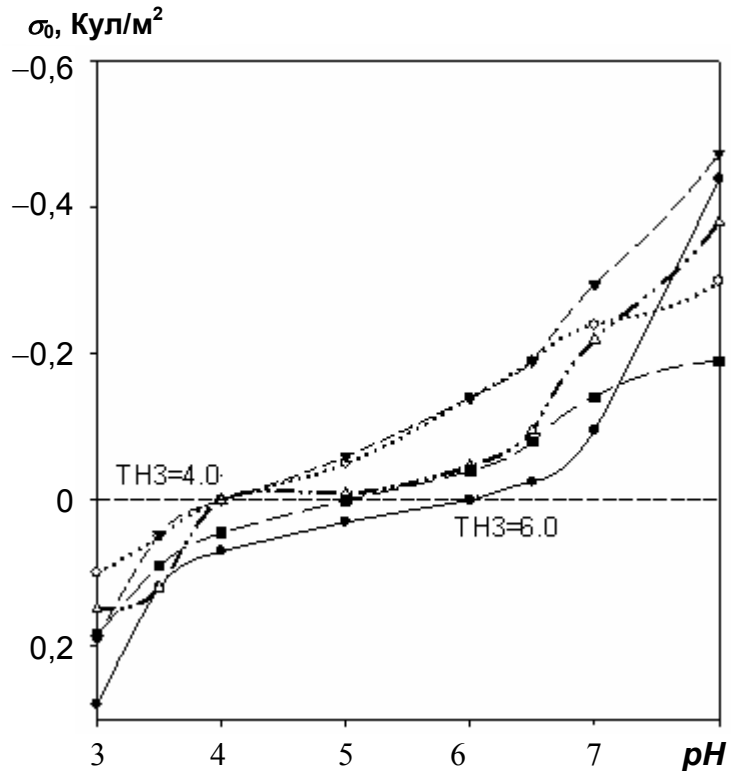


Рисунок 2.15 – Залежність щільності поверхневого заряду  $\sigma_0$  дерми від рН середовища: 1 – голина; напівфабрикат 2 – хромовий дублення, 3 – нейтралізований, 4 – додублений органічними сполуками, 5 – наповнений монтморилонітом

кислому, так і в лужному середовищі та поступове зміщення кривих в зону більш високих  $pH$ . Враховуючи факт можливого роздублювання структури при  $3 > pH > 7$  [11, 19, 20], слід зробити висновок, що з кожним процесом рідинного оздоблення, а особливо, після наповнення, відбувається поступове зростання стійкості структури напівфабрикату до впливів зовнішніх факторів.

Таким чином, відповідно до основ електроповерхневих явищ та теорії стійкості колоїдних систем, виконані дослідження електрохімічних та структурно-сорбційних властивостей колагену дерми на основних технологічних етапах її обробки дозволять визначити оптимальні параметри щодо ефективної дифузії та фіксації хімічних речовин в структурі колагену.

Слабозаряджений стан колагенової структури та зони низької щільності поверхневого заряду для кожного виду напівфабрикату визначають межі  $pH$  для ефективної дифузії і розподілу частинок хімічних сполук в об'ємі дерми. Значення  $pH$  ІЕТ та зони позитивної і негативної зарядженості дерми вказують на спорідненість структури колагену до взаємодій з відповідними хімічними сполуками, чим прогнозують їх ефективну дифузію або хімічну фіксацію. Враховуючи встановлені зміни електрохімічних властивостей напівфабрикату, що викликані відповідними хімічними матеріалами стає можливим прогнозувати та регулювати протікання технологічних обробок дерми при виробництві шкіряного матеріалу.

## **2.2 Енергетичні особливості колоїдно-хімічних процесів в системі «колаген дерми–хімічний реагент»**

Особливістю колоїдно-хімічних процесів на основних стадіях технологічних обробок колагену дерми є бінарний стан суміші різних за своєю природою, знаком заряду та потенціалами поверхонь колоїдних систем «колаген–дубитель», «колаген–наповнювач», «колаген–барвник» тощо. Відмінність полягає інколи не тільки у величині заряду, але й в знаці внаслідок того, що, наприклад, ТНЗ кожної колоїдної системи (колаген–хімічний матеріал) можуть знаходитись по різні сторони від значення  $pH$  їх єдиного дисперсійного середовища. Тоді їх взаємодія обумовлена не тільки відштовхуванням, але й притяганням, що ґрунтується на позиціях теорії Дерягіна [104] гетерокоагуляції та гетероадагуляції.

Взаємодія колоїдних частинок, що застосовують у виробництві шкіри, з колагеном дерми визначає стійкість колоїдних дисперсій, гетерокоагуляцію і адгезію мікрочастинок до твердої поверхні елементів колагенової структури. Це створює суттєвий вплив на дифузійне масоперенесення частинок реагентів в об'єм дерми і визначає формування просторової структури готової шкіри та її функціональні властивості.

Результат взаємодії частинок з елементами структури дерми (адгезія або когезія) при рідинній обробці залежить від характеру зміни дальнодіючих поверхневих сил відповідно до відстані між ними. Для запобігання передчасної гетерокоагуляції частинок хімічних реагентів при взаємодії з елементами структури колагену дерми необхідно, щоб сили відштовхування, зазвичай іон-електростатичні та структурні, перевищували сили молекулярного притягання. І навпаки, для досягнення гетерокоагуляції частинок та їх адгезії до поверхні СЕК необхідно, щоб сили молекулярного притягання на визначній відстані перевищували сили відштовхування між частинкою та поверхнею колагену.

Застосування теоретичних основ стійкості та гетерокоагуляції в колоїдних системах згідно теорії ДЛФО з урахування електрохімічних властивостей дерми і режимів виконання технологічних обробок дозволяє прогнозувати та оптимізувати ефективність рідинних процесів і впливів хімічних матеріалів на колагенову структуру дерми шляхом розрахунку та будови потенціальних кривих взаємодії між визначеними об'єктами відповідно до параметрів ПЕШ, молекулярних та структурних сил. Аналіз потенціальних кривих взаємодії стосовно різних технологічних процесів виробництва шкіри доцільно розглядати відповідно до реальних умов виконання рідинних обробок та оптимальних параметрів (табл. 2.3).

В результаті аналізу кислотно-основних властивостей колагену та його електрохімічних характеристик після технологічних процесів на основних стадіях виробництва шкіри визначено оптимальні параметри  $pH$  для ефективної дифузії з подальшою фіксацією хімічних матеріалів в структурі дерми та встановлено відповідні значення  $\zeta$ -потенціалу поверхні СЕК. В табл. 2.3 наведено експериментально визначені значення  $\zeta$ -потенціалу, зворотного дебаєвського радіусу для дисперсій хімічних реагентів з урахуванням  $pH$  середовища технологічного розчину.

Розрахунок потенціальних енергій взаємодій колагенової структури з різнорідно зарядженими хімічними частинками: катіонними в процесі

мінерального, наприклад, хромового дублення, аніонними в процесах рідинного оздоблення, а також їх графічне зображення з урахуванням основних параметрів поверхневих сил: характеристики ПЕШ – потенціалів частинки  $\zeta_c$  та поверхні СЕК  $\zeta_e$ , розмірів частинок і капілярно-пористої структури дерми, концентрації електроліту, коефіцієнтів молекулярних та структурних сил дозволив обґрунтувати основи для прогнозування, оптимізації і регулювання технологічними процесами рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Таблиця 2.3 – Параметри поверхневих сил на основних стадіях виробництва шкіри

Процес	Хімічний реагент	$pH$ робочого розчину	$\zeta$ -потенціал дерми в межах $pH$ робочого розчину, мВ	Зворотний дебаєвський радіус, $\chi \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$
Хромове дублення	Основний сульфат хрому Бікарбонат натрію	3,2-4,3	9,0...12,0	0,327-1,03
Додублювання сполуками хрому	Основний сульфат хрому Форміат натрію	3,8-4,3	18,6...21,0	0,327-1,03
Нейтралізація	Форміат натрію Бікарбонат натрію	5,0-5,2	19,7...20,4	0,103-0,327
Додублювання органічними сполуками	Акриловий наповнювач – Tergotan PMB Синтан – Tergotan RX, Sandotan VX Рослинний дубитель – квебрахо	4,2-5,0	5,0...–24,0	0,327-1,03
Мінеральне наповнювання	Модифікована дисперсія монтморилоніту	4,7-5,0	–15, 4...–22,0	0,327-0,462
Фіксація	Алюмокалієві галуни Форміат натрію	4,3-4,4	–11,0...–28,0	0,231-0,462
Фарбування	Аніонний барвник – чорний 3	4,5-5,0	–23,0...–25,0	0,327-1,03
Емульсійне жирування	Жирувальний препарат – Провол ВА	5,0-5,2	–30,0...–32,0	3,27-10,3

Для встановлення впливу величини  $\zeta_e$ -потенціалу на енергію взаємодії були зафіксовані наступні параметри поверхневих сил:

– концентрація електроліту  $1 \cdot 10^{-2} \text{ М NaCl}$ ;

- дебаєвський радіус  $\chi = 0,327 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$ ;
- постійна Ван-дер-Ваальса-Гамакера  $A^* = 1,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$  [18];
- коефіцієнти структурних сил  $K = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$  і  $l = 1,0 \text{ нм}$  (враховані як найбільш типові та достовірні для гідрофільних поверхонь типу колаген [105]).

Оскільки поверхневий заряд частинок чи заряд поверхні колагену компенсується адсорбованими протиіонами, то основне зниження поверхневого потенціалу  $\psi_0$  приходить на щільну частину ПЕШ через що, потенціал дифузної частини ПЕШ  $\psi_e$  приблизно буде дорівнювати  $\zeta$ -потенціалу, значення якого і враховано в формулах для розрахунків енергій взаємодій (рис. 2.16).

За теорією агрегативної стійкості колоїдних систем ДЛФО [89, 106-108] сумарна енергія взаємодії компонентів [109] виражається рівнянням:

$$U_{\Sigma} = U_e + U_s + (-U_m), \quad (2.3)$$

де  $U_e$ ,  $U_s$ ,  $U_m$  – відповідно енергія електростатичного відштовхування, структурних сил і міжмолекулярного притягання.

Електростатичні сили відштовхування обумовлені наявністю на поверхні структурного елемента дерми та колоїдної частинки подвійних іонних шарів. Через те, що сумарні заряди обкладок кожного подвійного шару рівні по величині але протилежні за знаком, їх дія на будь-який заряд за межами подвійного шару буде рівна нулю. Дія внутрішньої обкладки компенсується дією зовнішньої. Отже, при зближенні двох поверхонь взаємодія почнеться тільки після перекривання їх подвійних шарів. В даному випадку поверхні структурного елемента дерми і колоїдної частинки потрапляють в поле дії однойменних зарядів та зазнають відштовхування. При цьому товщина подвійного електричного шару обумовлює радіус дії сил електростатичного відштовхування.

Кількісно енергія електростатичного відштовхування визначається як робота сил відштовхування поверхонь, що витрачається на їх

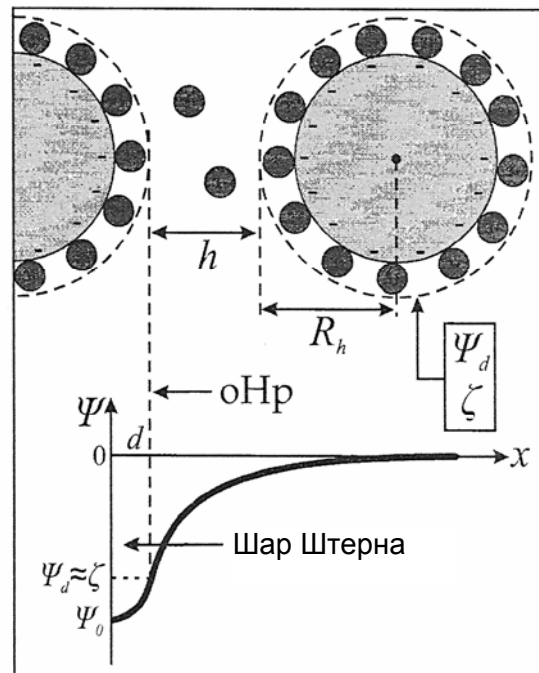


Рисунок 2.16 – Будова потенціалу дифузної частини подвійного електричного шару структурного елемента колагену

зближення і дорівнює зміні вільної енергії при перекритті подвійних шарів [110-111]. Вільна енергія  $F$  одиниці об'єму електростатичного поля дорівнює:

$$F = \varepsilon / 8\pi E^2 = \varepsilon / 8\pi (d\varphi / dx)^2, \quad (2.4)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища;  $\varphi$  і  $E$  – потенціал та напруженість електричного поля,  $x$  – відстань від поверхні.

Отже, енергія відштовхування розраховується за зміною напруженості поля при перекриванні подвійних шарів. Для плаского подвійного шару ця задача вирішується з урахуванням теорії подвійного шару шляхом отримання залежності  $\varphi(x)$  [101].

Відповідно до теорії ДЛФО, енергія електростатичного відштовхування двох пласких поверхонь на  $1 \text{ см}^2$  площі поверхні розраховуються за формулою [89]:

$$U_e = \varepsilon\varepsilon_0\chi\varphi_0^2 / 2\pi (1 / 1 + \exp\chi H), \quad (2.5)$$

де  $\varepsilon_0$  – абсолютна діелектрична постійна вакууму;  $\varphi_0$  – потенціал поверхні;  $H$  – відстань між поверхнями;  $\chi$  – величина, обернена товщині подвійного шару, визначається за формулою:

$$\chi = (8\pi e^2 z^2 n_0 / \varepsilon kT)^{1/2}, \quad (2.6)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $z$  і  $n_0$  – відповідно валентність і концентрація протиіонів.

Фізична суть цієї величини:  $1/\chi = d$  – відстань від поверхні твердого тіла, на якому потенціал  $\varphi = \varphi_0 / e$  ( $e$  – основа натуральних логарифмів).

Енергія електростатичної взаємодії сильнозаряджених сферичних частинок радіусами  $r_1$  і  $r_2$  розраховується за формулою [89]:

$$U_e^0 = 32\varepsilon\varepsilon_0(kT / ze)^2 (2\pi r_1 r_2 / r_1 + r_2) [\exp(\psi / 2) - 1 / \exp(\psi / 2) + 1]^2 \exp(-\chi H), \quad (2.7)$$

а для слабкозаряджених сферичних частинок з різними радіусами – за формулою:

$$U_e^0 = 2\varepsilon\varepsilon_0\psi^2 (2\pi r_1 r_2 / r_1 + r_2) \ln[1 + \exp(-\chi H)]. \quad (2.8)$$

В умовах взаємодії неоднакових поверхонь або частинок, до яких відноситься колагенова структура дерми з частинками реагенту, має місце гетерозвзаємодія двох чи більше однойменно, але неоднаково заряджених поверхонь. Для таких несиметричних систем враховуються дифузійні потенціали двох поверхонь, які можуть не тільки відрізнитись один від одного за величинами, але й при різному складі дисперсійного середовища мати протилежні знаки. Причина полягає в різних механізмах утворення заряду на кожній поверхні або різниці в положенні

точки нульового заряду кожної з міжфазних границь при однакових механізмах іонізації поверхні. В даному випадку енергія електростатичної взаємодії різнорідних слабозаряджених сферичних частинок розраховується за формулою [89]:

$$U_e^o = \pi\epsilon\epsilon_0[(\psi_1^2 + \psi_2^2)r_1r_2 / (r_1 + r_2)]\{2\psi_1\psi_2 / (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln[1 + \exp(-\chi H) / 1 - \exp(-\chi H)] + \ln[1 - \exp(-2\chi H)]\} \quad (2.9)$$

де  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – потенціали площини максимального наближення однієї до одної частинок і/або поверхонь. При  $\psi_1$  та  $\psi_2$  менших за 75 мВ, похибка в розрахунках (2.10) не перевищує 10 %.

Структурні сили відштовхування в полярних рідинах пов'язані з утворенням граничних шарів рідини з особливою структурою, яка відрізняється від структури тієї ж рідини в об'ємі. Ці сили обумовлені перекриванням граничних шарів поверхнями структурного елементу дерми і колоїдної частинки, що наближаються. Наявність на поверхні структурного елементу дерми активних центрів сприяє утворенню водневих зв'язків з молекулами води та створенню адсорбційного моношару молекул води [113, 114]. Структура та властивості граничного шару залежать від особливостей розміщення активних центрів на поверхні колоїдної гідрофільної системи та від їх кількості, що приходиться на одиницю площі. При цьому виявлена здатність води утворювати навіть полімолекулярні адсорбційні шари на гідрофільній поверхні [115], що суттєво збільшує показник товщини граничних шарів [116].

Цей факт відіграє велику роль тоді, коли товщина рідинного прошарку між гідрофільними поверхнями зменшується і починається перекривання граничних шарів поверхонь. В даному випадку відбувається зміна структури рідинного прошарку, що призводить до змін вільної енергії Гіббса  $G_s(h)$  в аналізованій системі [117, 118]. Зміни  $G_s$  при зменшенні чи збільшенні товщини прошарку  $H$  супроводжуються появою сил структурного відштовхування чи притягання, які називають структурною складовою розклинювального тиску  $\Pi_s(H)$  [117], яка визначається як

$$\Pi_s(H) = - (dG_s/dH)_T. \quad (2.10)$$

В гідрофільних системах структурні сили призводять до відштовхування поверхонь і відповідно до закону спаду структурних сил з ростом товщини рідинного прошарку  $H$  між поверхнями під час

взаємодії [116, 119] розраховуються як<sup>3</sup>:

$$P_s(H) = K \cdot \exp(-H/l), \quad (2.11)$$

де  $l > 0$  і  $K$  – константи. Величину константи  $K$  зі станом орієнтаційного упорядкування дипольних молекул рідини пов'язують з теорією структурних сил [120] і наступною її модифікацією [121], а константу  $l$  – з відповідною довжиною кореляції. Експериментально встановлено параметри  $K$  і  $l$  для гідрофільних тіл, при цьому значення  $l \sim 1$  нм, а константа  $K$  змінюється в межах  $10^6$ - $10^7$  Н/м<sup>2</sup>.

Енергія структурних сил для плоских поверхонь розраховується за рівнянням:

$$U_s(H) = K \cdot l \cdot \exp(-H/l), \quad (2.12)$$

а для сферичних поверхонь:

$$U_s^o(H) = \pi \cdot r \cdot l^2 \cdot K \cdot \exp(-H/l). \quad (2.13)$$

Роль електростатичної складової потенціальної енергії залежно від відстані між контактуючими поверхнями частинки і структурного елемента дерми проявляється на відстанях аж до  $H \leq 4$ -2 нм. В даному випадку між частинками і поверхнею структурного елемента дерми відбувається відштовхування, на що вказує висота потенціального бар'єру на рівні 5-10кТ. На відстанях  $H \leq 0,6$ -0,2 нм відштовхування змінюється на притягання і утворюється перший мінімум потенціальної енергії, який свідчить про хімічну взаємодію.

Розрахунок молекулярних сил взаємодії залежно від відстані між взаємодіючими компонентами сферичних і плоских поверхонь в слабо зарядженому стані ґрунтується на принципі адитивності міжмолекулярних Ван-дер-Ваальсових сил [122, 123]. При чому для взаємодій колаген – колоїдна частинка характерно явище гетерокоагуляції чи гетероадагуляції, як результат взаємодії частинок різної природи та розмірів з поверхнею частинок іншої природи значно більших розмірів [104]. В процесі гетероадагуляції суттєву роль відіграє зарядний стан поверхні, тобто величина електрокінетичного потенціалу, а при взаємодії різнорідних частинок важливе значення має співвідношення їх розмірів. В зв'язку з цим за теорією [106] гетерокоагуляції різнорідних дисперсних частинок в рідкому середовищі баланс молекулярних сил притягання враховує константу Гамакера. В теорії [122, 123] для мікроскопічних тіл енергія взаємодій двох частинок розраховується як сума енергій парних

<sup>3</sup> Вираз дійсний при  $H > l$ ; значення  $K$  позитивне для ліофільних систем.

міжатомних взаємодій, а в разі конденсованих фаз – взаємодія плоских поверхонь на  $1 \text{ см}^2$  поверхні, що може бути враховане як характеристика поверхні структурного елемента дерми, розраховується за формулою:

$$U_m = -A / 12\pi H^2, \quad (2.14)$$

де  $A$  – константа Гамакера міжмолекулярної взаємодії;  $H$  – найменша відстань між поверхнями.

Формула (2.12) справедлива в розрахунках енергії на малих відстанях  $H < 50 \text{ нм}$ .

Для дисперсних частинок сферичної форми з радіусом  $r$  енергія міжмолекулярної взаємодії притягання двох частинок залежить від найменшої відстані між їх поверхнями і розраховується при  $H \leq 50 \text{ нм}$ , як:

$$U_m^{\circ} = -A \cdot r / 12H. \quad (2.15)$$

Аналіз рівнянь, які характеризують величину енергій притягання і відштовхування, вказує, що взаємодія між частинками та/або поверхнями колоїдної системи регулюється зарядами поверхонь і потенціалами їх ПЕШ, та прямо пропорційна відстані між контактуючими поверхнями і їх розмірами.

Залежно від співвідношення енергій притягання та відштовхування, що кількісно виражається енергією  $kT$ , існує три основних типи потенціальних кривих взаємодій частинок або поверхонь (рис. 2.17) [124]. Значення  $\Delta U_1$  відповідає потенціальному бар'єру, який запобігає

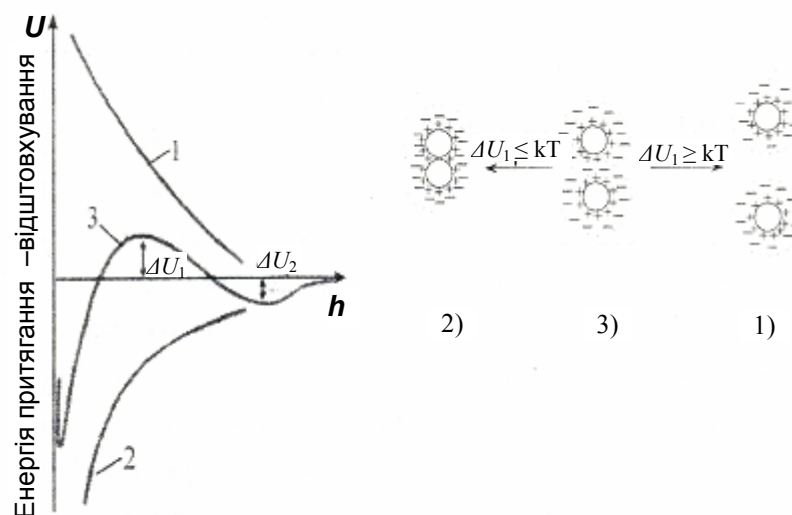


Рисунок 2.17 – Криві потенціальної енергії (а) та схема (б) взаємодій колоїдних частинок чи поверхонь:

1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – вихідна крива

зближенню частинок, а  $\Delta U_2$  – обумовлює злипання частинок або поверхонь через шар рідини (дальня агрегація в другому енергетичному мінімумі).

Високий енергетичний бар'єр ( $\Delta U_1 \geq kT$ ) та відсутність вторинного мінімуму ( $\Delta U_2 \leq kT$ ) обумовлюють високу агрегативну стійкість системи, коли частинки не можуть подолати бар'єр та відштовхуються без взаємодії (рис. 2.17, крива 1). Положення (рис. 2.17, крива 2), коли бар'єр невисокий, а вторинний мінімум неглибокий при умові, що  $\Delta U_1 \approx \Delta U_2 \leq kT$ , броунівський рух сприяє такому зближенню частинок, що вони потрапляють в першу потенціальну яму та вступають у взаємодію з подальшою коагуляцією. Але при неглибокому вторинному мінімумі ( $\Delta U_2 \geq kT$ ) та присутністю значного енергетичного бар'єру ( $\Delta U_1 = 5 \div 15kT$ ) має місце така взаємодія двох частинок (рис. 2.17, крива 3), при якій частинки утримуються за рахунок сил притягання, але не злипаються через протистояння сил відштовхування [124].

Якщо частинка має достатню енергію і здатна подолати такий енергетичний бар'єр, то вона потрапляє в ближню потенціальну яму і відбувається взаємодія. Потенціальний бар'єр  $\Delta U_1 \geq 15 kT$  практично всі колоїдні частинки не здатні подолати.

Шляхом зміни  $pH$  середовища, введенням нейтральної солі, підвищенням концентрації електроліту оцінювався агрегативний стан колоїдної системи і, відповідно, спрогнозовувалась ефективність дифузії/фіксації хімічної частинки реагентів поверхнею колагенової структури дерми в технологічних процесах її обробки (рис. 2.18-2.24).

Сумарні потенціальні криві взаємодій катіонної частинки та поверхні колагену наведені на рис. 2.18 (а і б). Аналіз одержаних потенціальних кривих свідчить про те, що при заряді катіонних частинок  $\zeta_4 = +5,0 \dots +20,0$  мВ, між частинкою і поверхнею колагену виникає достатній бар'єр відштовхування  $\Delta U_1 \sim 5-10 kT$ , який запобігає передчасній фіксації частинок на поверхні колагенового елемента. Це позитивно впливає на швидкість дифузії частинок в об'єм дерми. Використання катіонних частинок, що мають заряд  $\zeta_4 > +20$  мВ, зростання ширини і висоти енергетичного бар'єру гальмує дифузію в вузьких порах дерми, а самі частинки не здатні подолати такий бар'єр.

На практиці, саме такі колоїдно-хімічні явища відповідають хромовому дубленню пікельованої голини з  $\zeta_e = +10$  мВ (рис. 2.3) при  $pH$  близько 3,0. Якщо дерма непропикельована і не підготовлена до дублення, а її потенціал становить  $\zeta_e = -10$  мВ, що відповідає  $pH$  5-6, то

процес взаємодії (рис. 2.18б) вказує на відсутність потенціального бар'єру, або дуже малому його значенню. За таких змін катіонні частинки при зближенні з поверхнею колагенового елемента не зустрінуть опір, що призведе до їх контакту і коагуляції на зовнішній

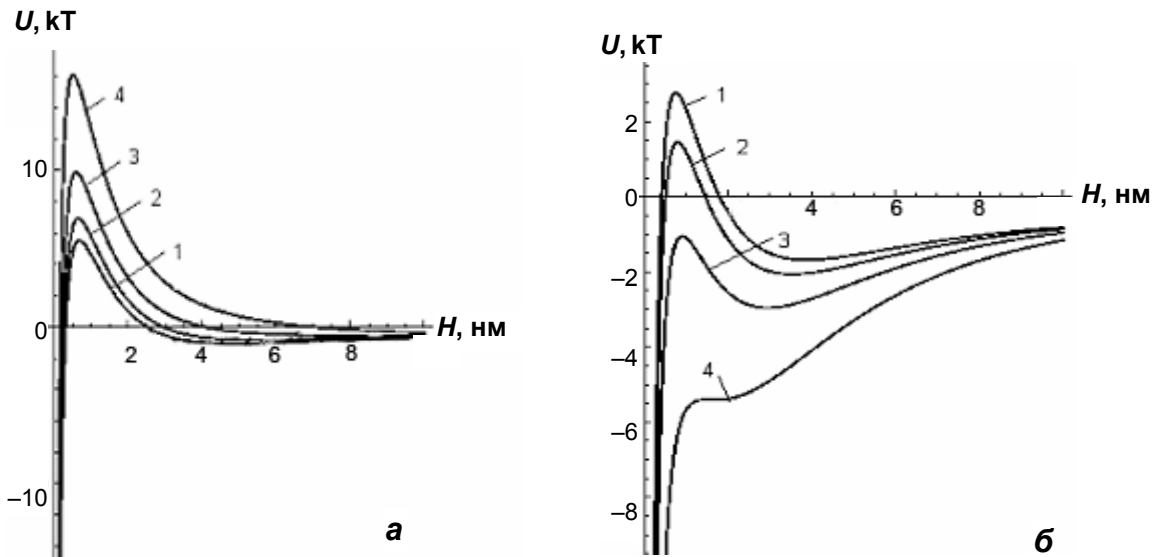


Рисунок 2.18 – Сумарна енергія взаємодії катіонних частинок з поверхнею структурного елемента колагену:

$\zeta_s = +10,0$  мВ (а) і  $\zeta_p$ -потенціал, мВ: +5,0 (1), +10,0 (2), +20,0 (3), +40,0 (4);

$\zeta_s = -10,0$  мВ (б) і  $\zeta_p$ -потенціал (хромовий дубитель), мВ: +5,0 (1), +10,0 (2), +20,0 (3), +40,0 (4) поверхні дерми.

Таким чином, встановлено, що оптимальним умовам обробки дерми катіонними сполуками мають відповідати такі значення  $pH$  і концентрації електроліту, які б забезпечували величини потенціалів дерми та хімічних частинок в межах  $-5...+10$  мВ. В даному випадку  $\zeta_s$  знаходиться в межах ІЕТ дубленої дерми.

Застосування аніонних частинок для обробки дерми передбачає рідинне оздоблення дубленого напівфабрикату. Особливістю таких процесів є те, що поверхня дерми заряджена після хромового дублення позитивно, а отже використання аніонних частинок на даних процесах передбачає їх поверхневу фіксацію, що теоретично повинно гальмувати дифузію в об'єм дерми. Це підтверджено експериментально кривою 4 на рис. 2.18б (крива 4).

При високих негативних потенціалах аніонних частинок та високому позитивному потенціалі дерми електростатичні сили на всіх відстанях між ними менше сил притягання, тому на відстані  $H \geq 10$  нм всі аніонні частинки будуть утримуватись елементом колагенової структури і притягуватись ним. При цьому частинки реагенту не здатні

будуть дифундувати в об'єм дерми і будуть осаджуватись на її поверхні.

У випадку, коли існує високий бар'єр  $U_{max}$  (рис. 2.19а, крива 1), швидкість гетерокоагуляції визначається ймовірністю зіткнення аніонних частинок при умові, що  $E \geq U_{max}$ . Аналіз кривих розподілу на рис. 2.19а свідчить, що потенціальний бар'єр  $U_{max} \geq 15 kT$  частинки не здатні подолати. При такій величині потенціального бар'єру макропори та мезопори стають важкодоступними, дифузія гальмується і тільки невелика кількість аніонних частинок здатна подолати високий бар'єр, а потім переміститись до ближнього мінімуму потенціальної енергії і утворить хімічний контакт з поверхню колагенового елементу. В даному випадку фіксація протікає з малою швидкістю, а система є агрегативно стійкою.

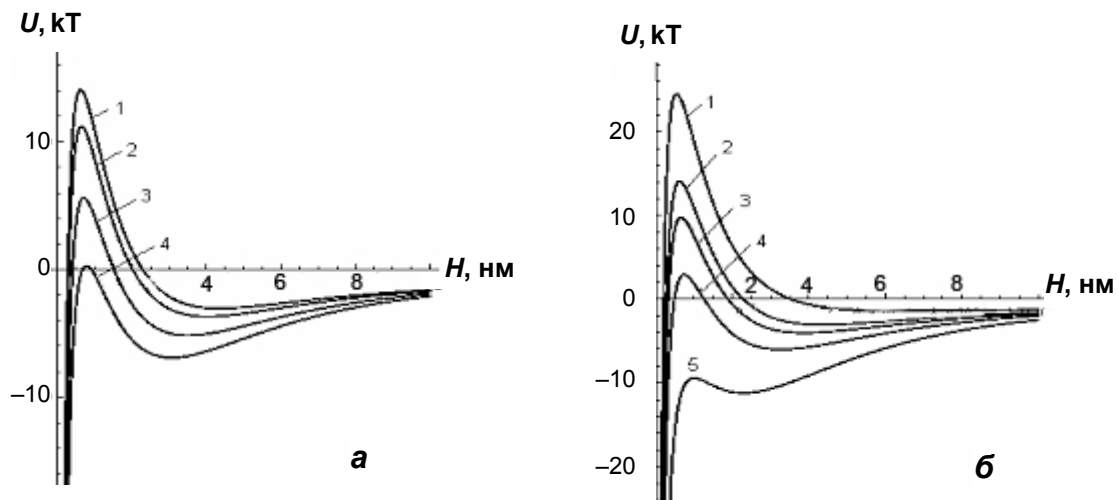


Рисунок 2.19 – Сумарна енергія взаємодії аніонних частинок з поверхнею структурного елементу колагену:

$\zeta_{\sigma} = +5,0$  мВ (а) і  $\zeta_{\sigma}$ -потенціал (рідинне оздоблення), мВ:  $-10,0$  (1),  $-20,0$  (2),  $-40,0$  (3),  $-60,0$  (4);  
 $\zeta_{\sigma} = -25$  мВ (б) і  $\zeta_{\sigma}$ -потенціал, мВ:  $-10,0$  (1),  $-5,0$  (2),  $+5,0$  (3),  $+10,0$  (4),  $+20,0$  (5)

Для того, щоб аніонні частинки могли дифундувати в структуру дерми, необхідна наявність невисокого потенціального енергетичного бар'єру відштовхування ( $\sim 5-10 kT$ ), який би утримував частинки на деякій відстані від колагенового елементу до тих пір, поки не відбудеться їх масоперенесення в зону, де відстань між ними і поверхнею колагенового елементу дерми буде співрозмірною чи близькою з розташуванням першого мінімуму потенціальної енергії. При такій висоті енергетичного бар'єру частинки легко з дальнього енергетичного мінімуму перемістяться в ближній, утворивши при цьому міцний хімічний зв'язок.

Наявність енергетичного бар'єру, що обумовлена силами відштовхування, призводить до відштовхування аніонних частинок від

поверхні колагенового елементу, запобігає передчасному їх злипанню та сприяє дифузії і більш рівномірному їх розподіленню в об'ємі дерми. Описаному стану відповідають потенціали аніонної частинки  $-20\dots-40$  мВ (рис. 2.19а, криві 2 і 3). Такі значення потенціалу дерми забезпечуються після органічного додублювання при  $pH$  4,0-4,5.

При потенціалі поверхні колагенового елементу дерми нижче  $-10$  і вище  $10$  мВ та потенціалі аніонної частинки  $-25$  мВ взаємодія між ними відбувається наступним чином (рис. 2.19б):

- якщо потенціал дерми негативний, то дифузія і наступна фіксація частинок в об'єм дерми гальмується високим ( $> 15kT$ ) бар'єром відштовхування;

- при позитивному потенціалі дерми  $> 10$  мВ ймовірні процеси гетерокоагуляції та осадження аніонних частинок на зовнішніх шарах дерми.

Представлені потенціальні криві для аніонних частинок пластинчатої форми свідчать про ідентичність взаємодій сферичним частинкам. Високий негативний заряд дерми (рис. 2.20а, крива 1) ускладнює дифузію аніонних частинок через надмірно високий бар'єр відштовхування між ними.

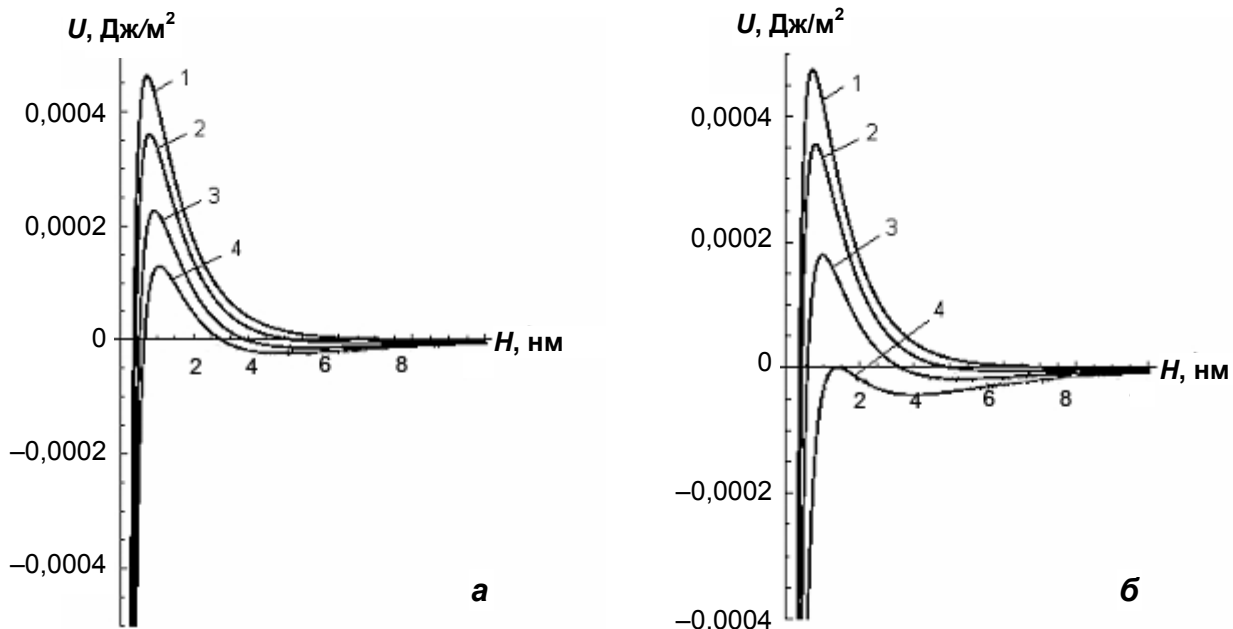


Рисунок 2.20 – Сумарна енергія взаємодії пластинчатих аніонних частинок з поверхнею структурного елементу колагену:  
 $\zeta_4 = -25$  мВ (а) і  $\zeta_с$ -потенціалі, мВ:  $-10,0$  (1),  $+5,0$  (2),  $+20,0$  (3),  $+30,0$  (4);  
 $\zeta_с = +20,0$  мВ (б) і  $\zeta_4$ -потенціалом, мВ:  $+10,0$  (1),  $-10,0$  (2),  $-30,0$  (3),  $-50,0$  (4)

Навпаки, при високих різнойменних потенціалах частинки та дерми (рис. 2.20а, крива 4 і рис. 2.20б) дифузія аніонних частинок неможлива

через відсутність бар'єру відштовхування та повне осадження їх на поверхневих шарах дерми.

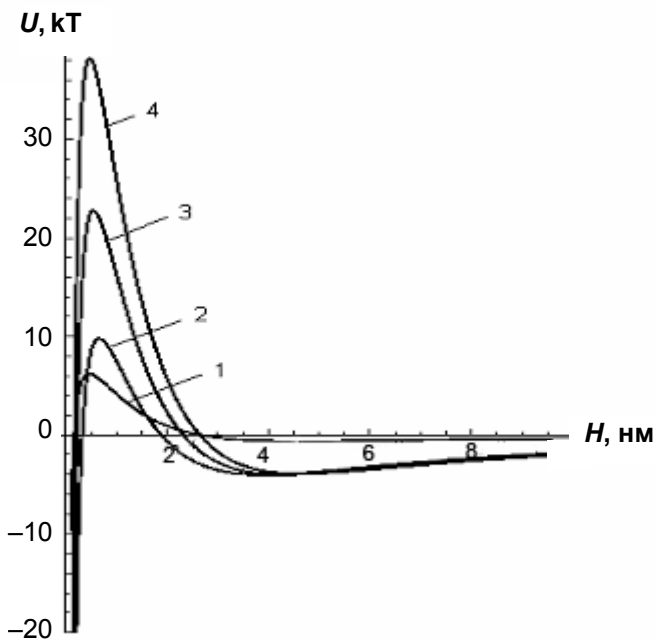


Рисунок 2.21 – Сумарна енергія взаємодії аніонних частинок з поверхнею структурного елементу колагену:

$\zeta_e = +5,0$  мВ і  $\zeta_v = -25$  мВ радіусом, нм: 5,0 (1), 100,0 (2), 150,0 (3), 200,0 (4)

застосування колоїдних розчинів з розміром частинок більше 100 нм обумовлює різке зростання висоти і ширини потенціального бар'єру (рис. 2.21, крива 4), що запобігає ефективній і рівномірній дифузії частинок в об'єм дерми.

Отже, оптимальний радіус частинок реагентів при обраних параметрах (табл. 2.3) та реальних величинах потенціалів, становить 10-100 нм. Така розмірність частинок аніонних сполук для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату обумовлює формування наноструктури дерми мікрофібрилярного та фібрилярного рівней.

Застосування хімічних сполук з більш розмірними частинками буде формувати макропористу структуру дерми на рівні первинних волокон та їх пучків. При цьому взаємодія частинок буде відбуватись за принципами дальньої агрегації. За допомогою таких частинок відбувається контакт між далеко розташованими один від одного структурними елементами колагену шляхом утворення місточків між ними. Крім того, більш розмірні частинки при контакті з структурним елементом колагену дерми і між собою утворюють зони перенасичення, в яких відбувається додаткове осадження колоїдних частинок з розчину.

Енергія молекулярної та електростатичної взаємодій частинок однакового розміру прямо пропорційна радіусу частинок – зі зростанням розміру частинок збільшується висота потенціального енергетичного бар'єру і глибина вторинного мінімуму (рис. 2.21).

У випадку взаємодії різнорідних частинок чи поверхонь системи аніонна частинка – волокно характер зміни сумарної енергії може різнитись. Для рідинних процесів, як показують розрахунки і рис. 2.21,

Відповідно до ефективності рідинного процесу, такі частинки здатні якісно заповнювати міжструктурний простір макrorівня колагенової

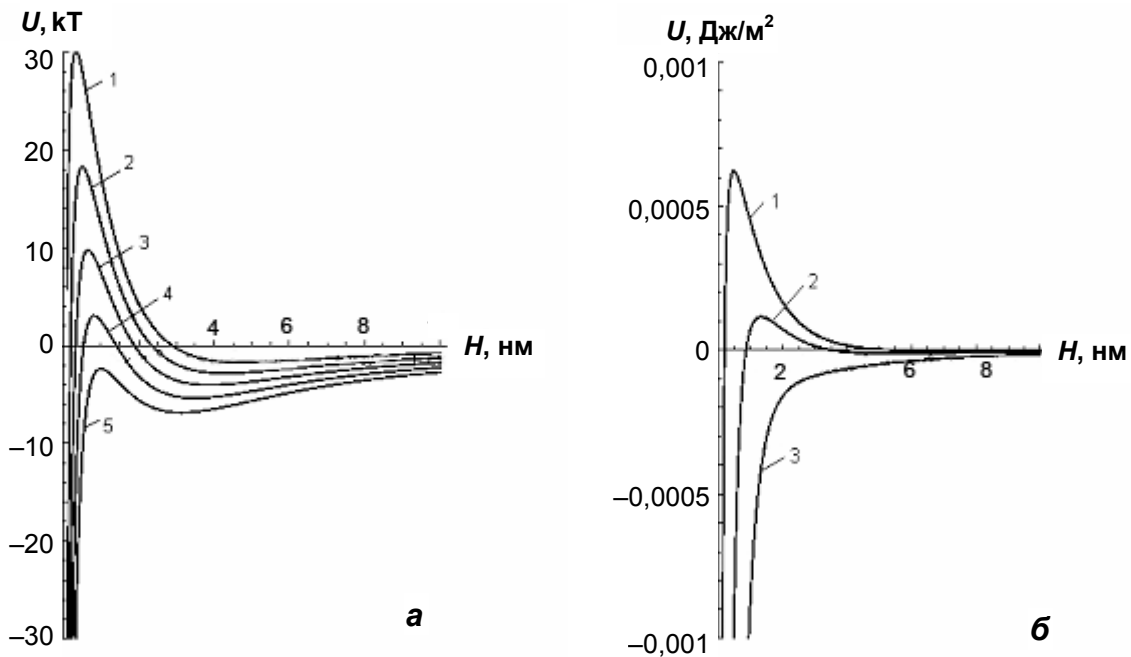


Рисунок 2.22 – Вплив константи молекулярних сил  $A^*$  на сумарну енергію взаємодій поверхні колагенового елемента дерми з аніонними частинками,  $10^{-20}$  Дж: сферичними (а) – 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4) та 2,5 (5); пластинчастими (б) – 0,1 (1), 1,5 (2), 5,0 (3)

організації та наповнювати пухкі периферійні ділянки шкіряного напівфабрикату. В зв'язку з цим для досягнення різноманітних впливів на формування багаторівневої структури дерми більш доцільними будуть полідисперсні колоїдні системи. Враховуючи експериментально визначену розмірність частинок в суспензіях високодисперсних мінералів (розділ 3), з розмірами 25-50 нм і понад 500 нм, можна передбачити дифузію і фіксацію мінеральних частинок на різних ієрархічних рівнях колагену, що дозволяє відповідно сформувати якісну структуру шкіряного матеріалу.

Однак не тільки розмір частинок аніонних сполук але й відстань між ними та поверхнею структурного елемента дерми регулюють процеси дифузії та хімічної взаємодії між контактуючими поверхнями.

Рівень молекулярних сил притягання визначається константою Ван-дер-Ваальса-Гамакера  $A^*$ , вплив якої представлено на рис. 2.22а і 2.22б відповідно для сферичних і плоских аніонних частинок. Зростання  $A^*$  повністю змінює ефект взаємодії.

Виходячи з висоти потенціального бар'єру відштовхування, найбільш оптимальним значенням константи при умові дифузії частинок

в об'єм дерми є  $A^* = (1,5-2,0)10^{-20}$  Дж. Саме такі значення константи і враховані під час розрахунків енергій взаємодій при визначеннях впливів зарядових та структурних складових контактуючих поверхонь.

Встановлено [89, 106, 125, 126], що поле дальнодіючих поверхневих сил при відповідних змінах складу та властивостей рідинної фази близько до поверхні розділу дерми та розчину, суттєво впливає на процеси масоперенесення. Як свідчать роботи [125-127], для гідрофільних систем, якою є колаген дерми, вплив поверхневих сил може змінювати структуру граничних шарів, що призводить до локальних флуктуацій значень щільності та в'язкості, які стають функціями відстані  $x$  від поверхні пор:  $\rho(x)$  та  $\eta(x)$ . Вид таких функцій також визначається природою діючих сил і, переважно, задовольняє експоненціальний спад значень  $\rho$  і  $\eta$  з віддаленням від твердої поверхні. В тонких порах, де граничні шари перекриваються, відбуваються додаткові структурні зміни в зонах перекриття. Такі явища вимагають врахування структурної складової розклинювального тиску  $U_s$  у всіх розрахунках енергій взаємодій.

Необхідність врахування структурних сил в системі «колаген дерми–частинка» особливо проявляється при умові, коли потенціали поверхні частинки  $\zeta_c \sim -20...-25$  мВ і колагенового елемента  $\zeta_e \sim 5...10$  мВ, що співпадає з вищенаведеними розрахунками та графічним зображенням (рис. 2.20 і 2.21).

Відповідно до рис. 2.23 та розрахунків на основі теорії ДЛФО для частинок сферичної і пласкої конфігурації при величині  $K \leq 1,0 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> потенціальний бар'єр відсутній. На відстанях, починаючи з  $H \geq 10$  нм, всі без винятку частинки будуть утримуватись поверхнею структурного елемента дерми, що призведе до поверхневого їх осадження на зовнішніх шарах дерми. При  $K = 1,5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> з'являється невеликий потенціальний бар'єр висотою  $10 kT$  та неглибокий вторинний мінімум. Однак, глибина потенціального енергетичного мінімуму незначна і є меншою за енергію броунівського руху частинок, тому частинки після проникнення у канали малого розміру структури колагену легко подолають бар'єр і перейдуть у більш глибокий ближній мінімум енергії, де відбудеться остаточна хімічна взаємодія. Така ситуація є оптимальною для ефективного протікання процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

При  $K \geq 1,5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> спостерігається різке зростання висоти енергетичного бар'єру, в результаті чого частинка не здатна його

подолати. Ширина бар'єру свідчить про можливість зниження швидкості дифузії частинок в більш вузьких порах структури колагену.

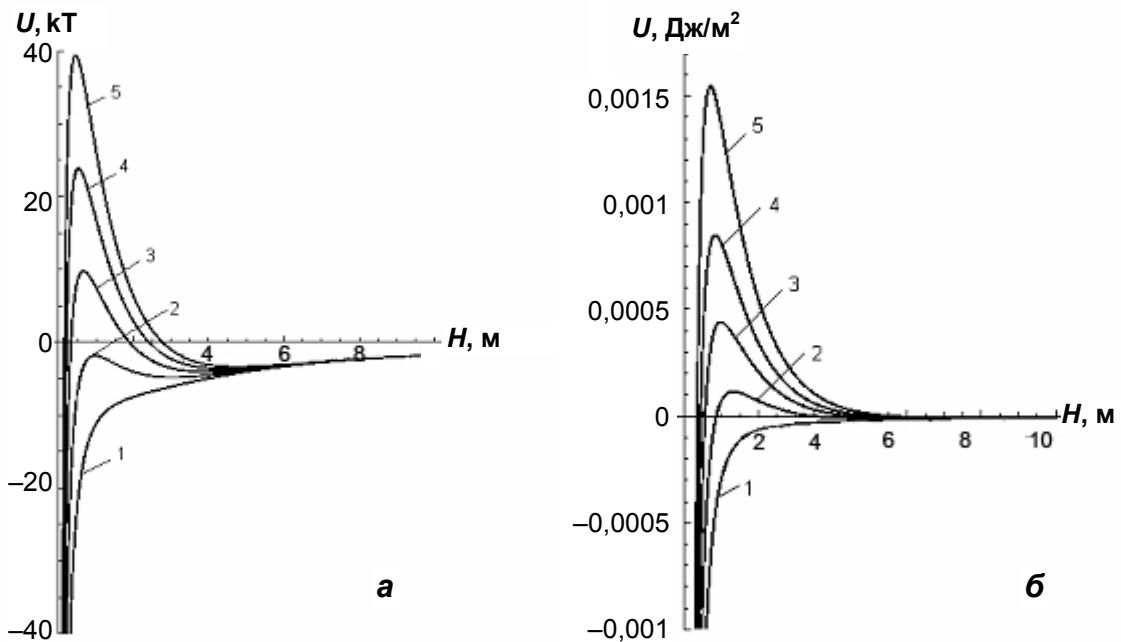


Рисунок 2.23 – Вплив константи структурних сил  $K$  на сумарну енергію взаємодій поверхні структурного елемента колагену дерми з аніонними частинками при  $K, 10^6 \text{ Н/м}^2$ : сферичними (а) – 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4), 2,5 (5); пластинчастими (б) – 0,5 (1), 1,5 (2), 2,5 (3), 3,5 (4), 5,0 (5)

Таким чином, дія поверхневих сил, що призводить до утворення структурно змінених граничних шарів рідини, а також дифузійних адсорбційних шарів частинок та нейтральних молекул, суттєво змінює картину масоперенесення колоїдних частинок на основних технологічних етапах виробництва шкіри. Врахування поверхневих явищ, в тому числі структурних сил, необхідно для розуміння механізмів масоперенесення та фіксації хімічних частинок в капілярно-пористій структурі колагену.

Враховуючи особливості поверхневих процесів, будову та властивості подвійного електричного шару ПЕШ, рівень  $pH$  і концентрацію електроліту в робочому розчині, можна регулювати ефективність проведення колоїдно-хімічних процесів в системі «колаген дерми–хімічний реагент». При сталих значеннях  $A^*$ ,  $K$  і потенціалів аніонних частинок та поверхні колагенового елемента зі збільшенням концентрації електроліту в бінарній суміші з різними за природою і знаками заряду частинок та/або поверхонь висота енергетичного бар'єру збільшується. При низьких концентраціях електроліту (0,001-0,01 М) сили притягання повністю переважають над силами

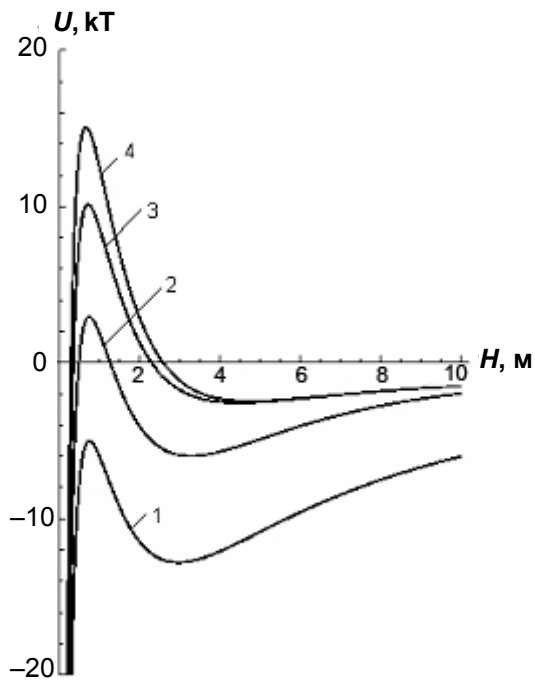


Рисунок 2.24 – Вплив концентрації електроліту на сумарну енергію взаємодій аніонних частинок з поверхнею структурного елемента колагену: зворотній дебаєвський радіус  $\chi$ ,  $10^9 \text{ м}^{-1}$ : 0,103 (1), 0,327(2), 1,03(3), 3,03 (4)

відштовхування, що на рис. 2.24 (криві 1 і 2), відображається в глибокому потенціальному мінімумі.

Реагуючі частинки набувають можливості коагулювати на зовнішній поверхні дерми, утворювати пухкі агломерати, що відображені у вторинному мінімумі. Це обумовлює відсутність дифузії частинок реагентів в об'єм дерми, через що оптимальними концентраціями електроліту можна вважати рівень 0,1-1,0 М (рис. 2.24, криві 3, 4), при яких висота потенціального бар'єру не перевищує 10-15 kT.

При взаємодії неоднакових поверхонь, потенціали яких, наприклад  $\zeta_s$  і  $\zeta_c$  відрізняються за кількісним значенням, втрата коагуляційної стійкості колоїдної системи можлива шляхом стиснення подвійних шарів при збереженні значень потенціалів, або при зниженні рівня одного з потенціалів. Такий стан на практиці дозволяє досягти більш ефективного осадження з наступною хімічною взаємодією частинок аніонної сполуки в структурі дерми.

Можна виділити два основних способи втрати стійкості системи (дестабілізація і злипання) при введенні електроліту. Перший з них, так званий нейтралізаційний, викликаний падінням електростатичного потенціалу частинок реагенту нижче критичного значення  $\psi_c$ , що відповідає рівнянню:

$$\varepsilon \psi_c^2 / \chi A = const, \quad (2.16),$$

де  $\varepsilon$  – статична діелектрична проникність середовища;  $\chi_c$  – зворотній дебаєвський радіус при критичній концентрації електроліту, що викликає дестабілізацію системи;  $A$  – константа Гамакера.

Другий спосіб – концентраційний полягає в досягненні коагуляції чи злипання в результаті стиснення подвійних іонних шарів при підвищенні концентрації електроліту до деякого критичного значення  $n_c$ , яке характеризується залежністю:

$$n_c = \text{const} \varepsilon (kT)^5 / A^2 e^6 z^6 \quad (2.17),$$

де  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютна температура;  $e$  – елементарний заряд;  $z$  – валентність протиона.

Також слід враховувати, що при енергії  $kT$  більше енергетичного бар'єру частинки коагулюють, не зважаючи на сили відштовхування. Отже, в практиці технологічних обробок шкіряного напівфабрикату можливо регулювати ефективність зв'язування аніонних частинок з поверхнею колагенового елемента дерми та регулювати стійкість колоїдної системи і фіксацію хімічного реагенту в структурі дерми шляхом її обробки розчинами електrolітів.

Аналіз широкого спектру взаємодій колагену дерми з реагентами дозволив визначити основні параметри поверхневих сил (табл. 2.4), що діють між хімічними частинками та поверхнею колагенового структурного елемента. Це дає можливість створювати оптимальні умови ефективного виконання технологічних процесів при переробці шкіряної сировини в матеріал. Врахування цих даних дозволяє прогнозувати, оптимізувати та регулювати ефективність технологічних рідинних процесів шляхом цілеспрямованого впливу на стійкість частинок реагентів та відповідну їх дифузію і хімічну фіксацію в структурі дерми.

**Таблиця 2.4 – Параметри поверхневих сил, що діють між частинкою реагенту і структурним елементом колагену**

Хімічна частинка	pH	Властивості взаємодіючих компонентів				Константа сил		Зворотний дебаєвський радіус, $\chi, 10^9 \text{ м}^{-1}$
		структурні, $\text{м}^{-9}$		зарядні, мВ		молекулярних Гамакера, $10^{-20}$ Дж	структурних, $10^6 \text{ Н/м}^2$	
		$r_{\text{ч}}$	$r_{\text{е}}$	$\zeta_{\text{ч}}$	$\zeta_{\text{е}}$			
Катіонна	3,2-4,0	12-15	>32	20...35	10...15	1,5	1,5	0,327-1,03
Аніонна	4,5-5,0	10-100	>32	-20...-25	5...-10	1,5	1,5	0,327-1,03

Розрахунок потенціальних енергій взаємодій структурних елементів колагену з різнойменно зарядженими частинками – катіонними (процес хромового дублення) і аніонними (процеси рідинного оздоблення) з урахуванням поверхневих сил – характеристики ПЕШ на межі поділу фаз,  $\zeta$ -потенціалу частинок та

поверхні СЕК дерми, розмірів частинок та капілярно-пористої структури дерми, концентрації електроліту, коефіцієнтів молекулярних та структурних сил дозволяє обґрунтувати вихідні положення для прогнозування технологічних процесів рідинних обробок шкіри.

Дослідження щільності поверхневого заряду структурних елементів колагену дерми після різних видів обробки від *pH*-середовища дозволили встановити, що по мірі переходу від хромового дублення до додублювання органічними дубителями, а також наповнювання монтморилонітом та фіксації напівфабрикату відбувається поступове підвищення стійкості шкіри до зовнішніх впливів.

Отримані в даному розділі результати досліджень використані при розробці параметрів технологічних процесів, суть та результати яких викладені в подальших розділах роботи.

### **3 СУЧАСНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ АЛЮМОСИЛІКАТІВ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІРИ**

Своєрідна кристалічна структура мінеральних частинок і хімія їх поверхні відкривають широкі можливості для спрямованого модифікування їх поверхні та використання як сорбентів, наповнювачів, пластифікаторів та ін. Враховуючи структурні особливості та колоїдно-хімічні властивості високодисперсних мінералів можливо використовувати їх для обробки шкіряного напівфабрикату та регулювати формування структури дерми при виробництві шкіряних матеріалів залежно від їх цільового призначення.

Вибір параметрів модифікації алюмосилікатів обумовлений закономірностями їх іонообмінних процесів і дозволяє змінювати дисперсність, величину та знак заряду поверхні частинок в мінеральних дисперсіях. При цьому враховується стан шкіряного напівфабрикату, структурні та зарядні характеристики і мета відповідного технологічного процесу.

Для ефективного впливу на різні структурні рівні колагенової організації дерми і його функціональні групи мінеральних дисперсій мають відповідати наступним вимогам: розміри частинок алюмосилікатів мають бути співрозмірними з розмірами структурних елементів дерми і пор, що ними утворені; заряд та природа поверхні частинок мінералів мають мати групи для потенціальних взаємодій з функціональними групами колагену.

Для ефективного застосування високодисперсних мінералів в шкіряному виробництві, в першу чергу, необхідно максимально диспергувати агрегати частинок мінералів в процесі приготування дисперсій і ліквідувати електричну неоднорідність їх поверхні. З цією метою проводиться модифікація частинок мінералів, що дає можливість розробити агрегативно стійкі дисперсії з необхідним знаком заряду їх поверхні. Це дозволило отримати аніонні та катіонні дисперсії мінералів (рис. 3.1). Відповідно до технологічних особливостей процесів рідинного оздоблення передбачається використання переважно аніонних технологічних матеріалів. Дисперсії мінералів з негативно зарядженою поверхнею можуть використовуватись як самостійні мінеральні наповнювачі або складові поліфункціональних композиційних матеріалів для наповнювання, жирування тощо, а дисперсії мінералів з позитивно зарядженою поверхнею дозволять створити серію поліфункціональних матеріалів в результаті поверхневої адсорбції технологічно-ефективних аніонних сполук – аніонних дубителів, барвників тощо.

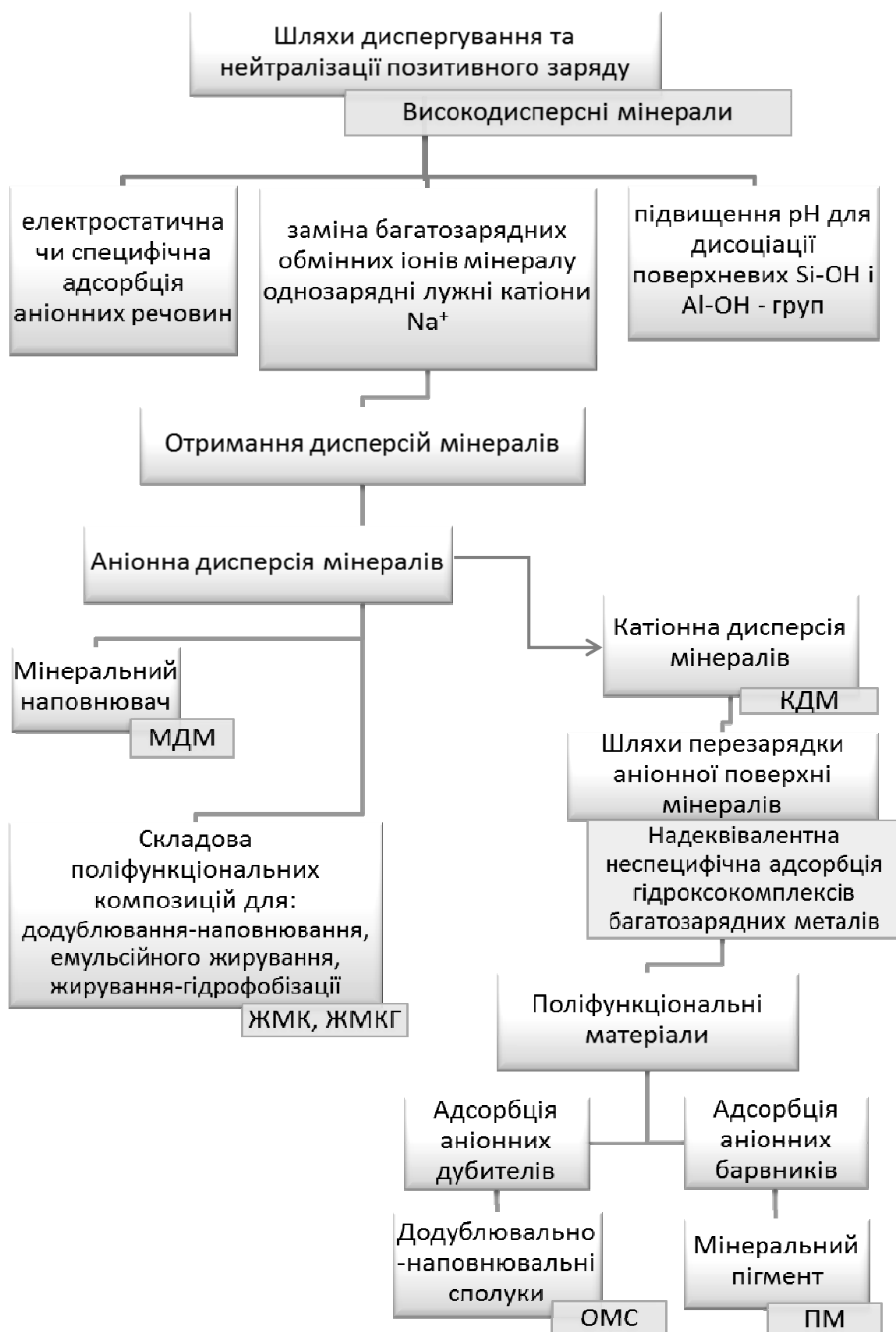


Рисунок 3.1 – Схема поетапної модифікації мінеральних дисперсій

Спрямована модифікація алюмосилікатів дозволила отримати технологічно-ефективні поліфункціональні матеріали і композиції з різними функціональними та структурними характеристиками, що дозволило ефективно і комплексно регулювати перетворення колагену дерми, формувати структуру та властивості шкіряних матеріалів.

### **3.1 Колоїдно-хімічні особливості структурних перетворень алюмосилікатних мінералів при їх модифікації реагентами аніонного типу**

Ефективність формування структури колагену дерми при технологічних процесах перетворення сировини в шкіряний матеріал визначається, в значній мірі, дифузією хімічних реагентів в пористу структуру напівфабрикату і рівномірністю їх розподілу. В зв'язку з цим ефективність використання композицій для обробки шкіряного напівфабрикату визначається, в значній мірі, є їх агрегативною стійкістю, що суттєво залежить від розмірів, форми та заряду мінеральних частинок.

Не зважаючи на високу дисперсність у вихідному нативному стані частинки високодисперсних мінералів сильно агреговані, а їх водні дисперсії агрегативно нестійкі [111, 128]. Це пояснюється кількома причинами: подвійною електричною природою поверхні мінеральних частинок, при якій негативні заряди зосереджені переважно на базальних поверхнях пластинок, а позитивні – на їх ребрах; наявністю в обмінному комплексі природних мінералів багатозарядних катіонів – коагуляторів дисперсій ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  та ін.), а також наявністю молекулярних сил притягання близької та далекої взаємодії між частинками в умовах невисокого електростатичного бар'єру відштовхування.

Для забезпечення агрегативної стійкості дисперсій алюмосилікатів необхідно збільшити висоту і протяжність електростатичного бар'єру відштовхування між частинками і ліквідувати електричну неоднорідність їхньої поверхні. Це може бути досягнуто шляхом нейтралізації позитивного заряду ребер частинок і їх перезарядкою, збільшенням сумарного негативного заряду поверхні та дифузності ПЕШ, тобто радіуса дії електростатичних сил. Останніх можна досягти кількома шляхами:

- за рахунок електростатичної і специфічної адсорбції аніонних речовин;
- заміною багатозарядних обмінних іонів мінералу ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) на однозарядні лужні катіони  $Li^+$  чи  $Na^+$ ;
- підвищенням  $pH$ , що викликає дисоціацію поверхневих  $Si-OH$ - і  $Al-OH$ -груп.

Комплексного вирішення цих задач можна досягти шляхом застосування органічних чи неорганічних лужних реагентів-пептизаторів. Для підвищення спорідненості до аніонних речовин, наприклад, рослинних, синтетичних дубителів або барвників, які застосовуються в традиційних способах обробки шкіряного напівфабрикату, необхідно змінити знак заряду поверхні мінеральної частинки на позитивний та підвищити його щільність. Це можна досягти шляхом надеквівалентної адсорбції гідросокомплексів багатозарядних металів ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  тощо) [129, 130]. Сполуки  $Cr$  (III) широко використовуються як дубителі шкір через високу здатність до комплексоутворення [12, 45].

Теоретичну оцінку стану агрегативної рівноваги у вихідних дисперсіях мінералів можна провести шляхом розрахунку потенціальної енергії взаємодії між частинками шаруватого силікату в розчині індиферентного електроліту достатньої концентрації, як функції відстані між частинками  $H$  [101]. Для визначення взаємодії між частинками пластинчастої форми при  $\chi H \geq 1$  використовували рівняння узагальненої теорії ДЛФО.

При розрахунках приймали  $\psi_s \approx \zeta$ ,  $K = 5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>,  $l = 1 \cdot 10^{-9}$  м [105],  $A = 0,1 \cdot 10^{-18}$  Дж [131]. Розрахунки сумарної потенціальної енергії

взаємодії  $U_H$  виконані для дисперсій монтморилоніту в 0,01 М фонових розчинах  $NaCl$  і  $CaCl_2$ , що відповідають їх концентрації в природних ґрунтових водах (рис. 3.2).

Виходячи з аналізу потенціальних кривих взаємодії  $U_H$  досліджувані гідродисперсії знаходяться в агрегованому стані через те, що між частинками мінералу домінують молекулярні сили притягання і висота електростатичного бар'єру відштовхування недостатня для подолання ближньої коагуляційної взаємодії частинок і забезпечення агрегативної стійкості дисперсної системи. Слід відзначити, що коагуляція

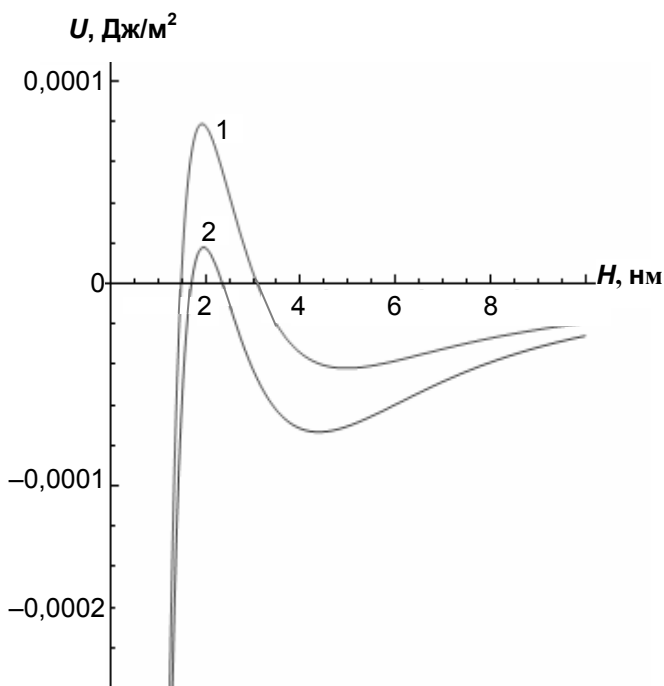


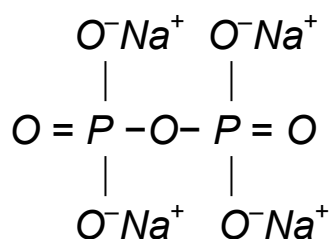
Рисунок 3.2 – Залежність сумарної енергії взаємодій частинок монтморилоніту  $U$  від відстані між ними  $H$  в 0,01 М розчинах: 1 –  $NaCl$ , 2 –  $CaCl_2$

частинок відбувається як в ближньому, так і в дальньому потенціальному мінімумі, в яких можливе виникнення структур типу «карткового будиночка» з утворенням контактів ребро–площина–ребро між пластинчастими частинками мінералу.

Відомо [132-134], що деякі неорганічні лужні реагенти дають яскраво виражений ефект розрідження мінеральних дисперсій. З цією метою використовували пептизатори – фосфати, силікати, карбонати та інші солі лужних металів. Однак механізм їх розріджуючої дії не достатньо досліджений, особливо це стосується розміру частинок дисперсій.

Визначення механізму впливу лужних неорганічних реагентів на дисперсність, стійкість і реологічні властивості водних дисперсій мінералів має враховувати хімічний склад і будову молекул лужних реагентів, що дозволить створити ефективні аніонні агрегативно стійкі мінеральні дисперсії для якісного формування структури дерми.

Поліфосфати побудовані з ланцюжків  $-PO_3-O-PO_3-O-\dots$ , які, ймовірно, виявляють певну геометричну відповідність до кисневої поверхні силікатів. Зокрема, чотиризарядний аніон  $P_2O_7^{4-}$  пірофосфату натрію також побудований з двох тетраедрів  $PO_4$  з загальним атомом кисню:



Тоді як в метафосфатах, зокрема гексаметафосфаті натрію, – тетраедри  $PO_4$  утворюють кільця [135], через що вони, ймовірно, в меншій мірі адсорбуються на ребрах мінеральних кристалів.

Порівнюючи механізми дії фосфатів і карбонатами натрію з мінеральними дисперсіями, слід враховувати, що поліфосфати мають більш виражену комплексоутворюючу здатність з багатозарядними катіонами солей, переводячи їх у розчинний стан, в зв'язку з чим пептизуюча дія поліфосфатів значно сильніша за дію карбонатів.

Для обґрунтування вибору ефективних модифікаторів поверхні частинок були використані найпоширеніші в Україні високодисперсні мінерали [136]: шаруватий 1 : 1 (каолінит), шаруватий 2 : 1 (монтморилоніт, вермикуліт, гідрослюда), шарувато-стрічковий (палигорськіт) і його природна суміш з монтморилонітом (ПММТ). Монтморилоніт, завдяки недосконалому характеру шаруватої структури, володіє здатністю до внутрішньокристалічної іонообмінної та молекулярної адсорбції. При цьому величина його базальної

міжплощинної відстані вздовж осі  $c$  ( $d_{001}$ ) залежить від природи обмінних катіонів та будови адсорбованих речовин.

Перед модифікацією природні мінерали ретельно очищали, відмивали і виділяли найбільш тонку фракцію суспензії (< 5 мкм), вміст якої в зразках змінювався від 80 до 95 %. Потім зразки переводили в  $Na^+$ -форму шляхом обробки розчинами лужних реагентів. Суспензії нагрівали при періодичному перемішуванні протягом 5 год. до температури 35-45 °С. Одержані дисперсії обробляли лужними реагентами – карбонат натрію, пірофосфат натрію і гексаметафосфат натрію.

Методика приготування дисперсії монтморилоніту полягає в наступному. В реактор вводили необхідну кількість бентоніту, основною складовою якого є монтморилоніт, і воду температурою 70-75 °С з розрахунку отримання 10 % дисперсії. При перемішуванні протягом 2 год. підтримували температуру 55-60 °С. Далі до водної дисперсії монтморилоніту додавали 10 % розчин поліфосфату натрію в кількості 10 % маси мінералу і перемішування продовжували ще 30 хв. при температурі 45-50 °С до отримання однорідної стійкої дисперсії з  $pH$  7,0-7,5.

Як свідчать дані табл. 3.1 і рис. 3.3, ці реагенти виявляють добре виражений диспергуючий вплив на мінеральні суспензії, що проявляється в різкому зменшенні розмірів частинок алюмосилікату в 0,05 % розчинах лужних пептизаторів [137, 138]. Якщо у вихідних зразках черкаського і асканського монтморилонітів частинки мають розміри 0,5-2,0 і 1,0-2,5 мкм [139] відповідно, то після обробки даними реагентами найбільш ймовірний їх розмір стає рівним 50-200 нм.

Таблиця 3.1 – Гранулометричний склад  $Na$ -форм монтморилоніту в 0,05 % розчинах лужних пептизаторів

Пептизатор	Розподіл числа частинок за розмірами, нм			
	мономодальний	полімодальний		
	$Z_{cp}$	$D_{cp1}$	$D_{cp2}$	$D_{cp3}$
Черкаський монтморилоніт				
Пірофосфат натрію	533	53,8	472,1	—
Карбонат натрію	830	130,5	420,3	913,8
Гексаметафосфат натрію	945	90,2	431,3	1128,0
Асканський монтморилоніт				
Пірофосфат натрію	782	110,7	421,3	1164,2
Карбонат натрію	1163	200,6	399,3	1178,8
Гексаметафосфат натрію	788	191,5	381,8	1798,3

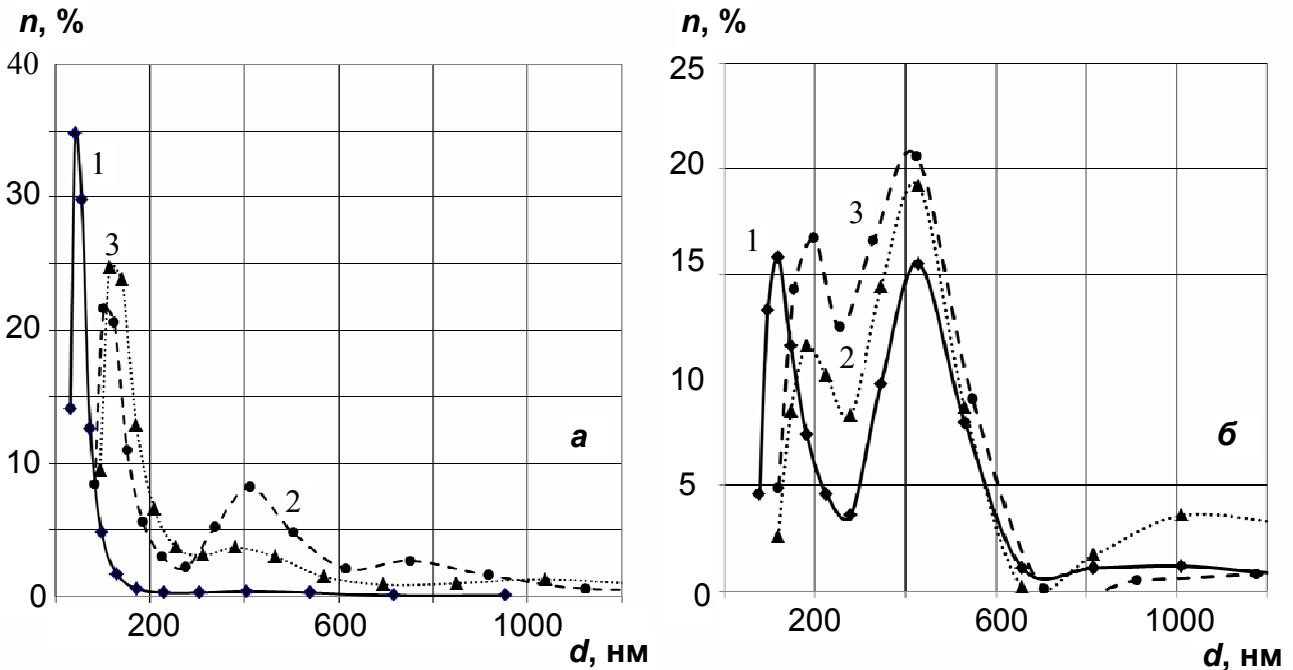


Рисунок 3.3 – Розподіл частинок за ефективними діаметрами для 0,2 % дисперсій черкаського (а) та асканського (б) монтморилоніту в 0,05 % розчинах:  
1 – пірофосфату натрію, 2 – карбонату натрію, 3 – гексаметафосфату натрію

Порівняння результатів гранулометричного складу і кривих розподілу частинок у вивчених *Na*-формах дисперсій вказує, що найбільш ефективно диспергування агрегатів відбувається у випадку застосування пірофосфату натрію, який має чотирьохзарядний аніон, з максимальною здатністю до адсорбції [137, 138, 140-142]. За своєю пептизуючою здатністю ці реагенти розташовуються в ряд:



В зв'язку з цим диспергування всіх інших глинистих мінералів проводили в розчині пірофосфату натрію, і результати цих досліджень узагальнені в табл. 3.2 і на рис. 3.4.

Таблиця 3.2 – Гранулометричний склад *Na*-форм мінералів в 0,05 % розчинах пірофосфату натрію

Мінерал	Розмір частинок, $10^3$ нм	Розподіл частинок за розмірами, нм			
		мономодальний	полімодальний		
		$Z_{cp}$ , нм	$D_{cp1}$	$D_{cp2}$	$D_{cp3}$
Черкаський ММТ	1-3	533,0	53,8	472,1	—
Асканський ММТ	1-3	782,0	110,7	421,3	1164,2
Черкаська гідрослюда	1-3	202,7	102,2	416,6	—
Суміш ММТ і палигорськіту	1-2	200,4	125,4	—	—
Черкаський палигорськіт	0,5-2	256,4	145,8	419,9	—
Глуховецький каолінит	1-3	634,5	167,1	425-521	924,4
Ковдорський вермикуліт	2-6	1075,0	147,0	540,2	—

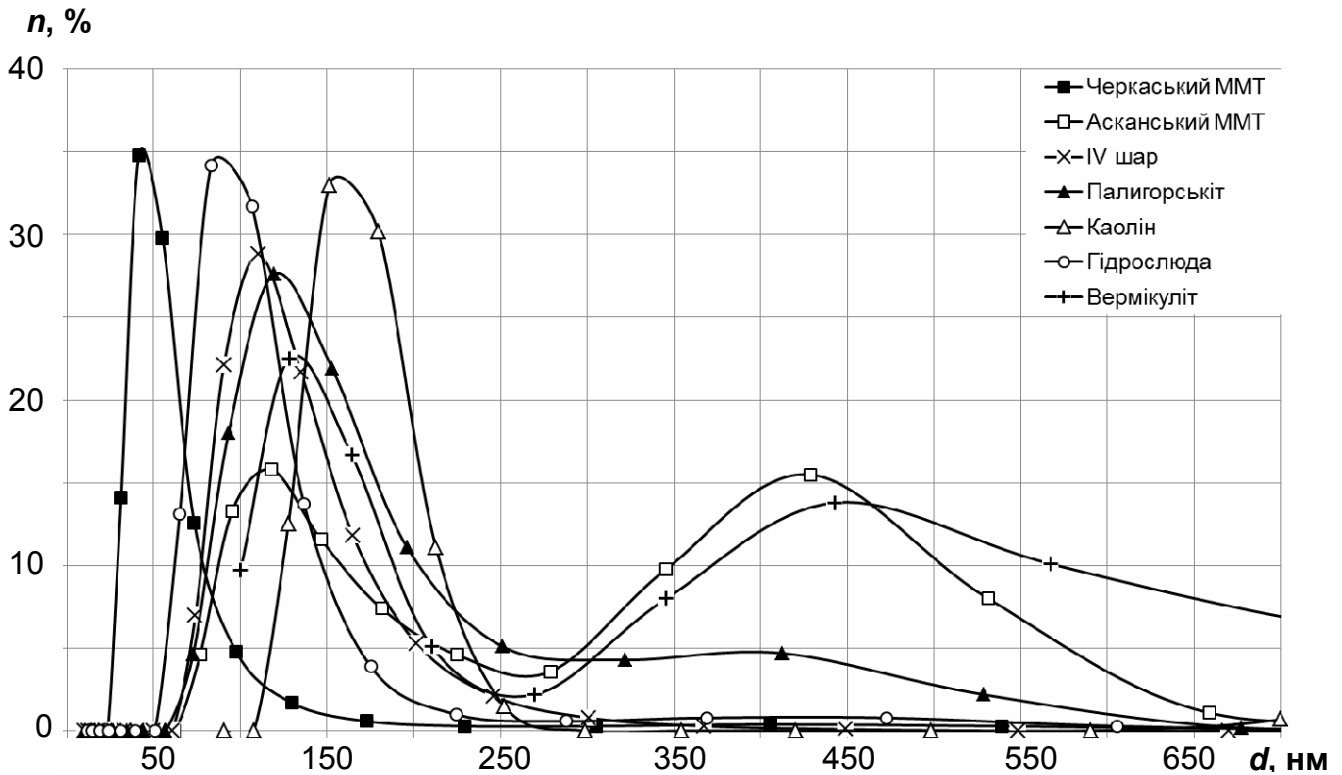


Рисунок 3.4 – Розподіл частинок за ефективними діаметрами для 0,2 % дисперсій Na-форм мінералів у 0,05 % розчині пірофосфату натрію

Пірофосфат натрію проявляє сильну пептизуючу дію і на інші високодисперсні мінерали, серед яких особливо високою дисперсністю відрізняються гідрослюда і природна суміш монтморилоніту з палигорськітом [137, 138]. В багатьох випадках на кривих спостерігається бімодальний і навіть полімодальний розподіл частинок, що свідчить про існування в суспензіях, як поодиноких кінетичних одиниць, так і їх агрегатів – двійників, трійників тощо. За вмістом частинок найменшого розміру дисперсії мінералів у розчині  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  розташовуються в ряд:

*Na*-ММТ Черкаський (53,8 нм) > *Na*-гідрослюда (102,2 нм) > *Na*-ММТ Асканський (110,7 нм) > *Na*-ПММТ (125 нм) > *Na*-палигорськіт (145,8 нм) > *Na*-вермикуліт (147,0 нм) > *Na*-каолініт (167,1 нм).

Цей ряд добре узгоджується з послідовністю зміни досконалості кристалічної структури вивчених силікатів [139, 143-145], звідки впливає, що дисперсність частинок мінералу тим вища, чим менша досконалість його кристалічної структури.

Однак, не дивлячись на високу агрегативну стійкість отриманих дисперсій, після 72 годин їх відстоювання відбувається розділення суспензій на 2-3 більш вузькі фракції і повне осадження найбільш грубодисперсної частини (табл. 3.3, рис. 3.5).

Таблиця 3.3 – Гранулометричний склад *Na*-форм мінералів в 0,05 % розчинах пірофосфату натрію після 72 год.

Мінерал	Розподіл частинок за розмірами, нм			
	мономодальний	полімодальний		
	$Z_{cp}$	$D_{cp1}$	$D_{cp2}$	$D_{cp3}$
Черкаський ММТ	202,0	56,1	—	Осад
Асканський ММТ	267,0	67,7	388,0	—''—
Черкаська гідрослюда	110,0	58,7	—	—''—
Суміш черкаського ММТ і палигорськіту	117,0	22,2	56,8	—
Черкаський палигорськіт	152,0	98,0	—	—
Глуховецький каолін	185,0	81,0	387,5	Осад
Ковдорський вермікуліт	286,0	46,0	—	—''—

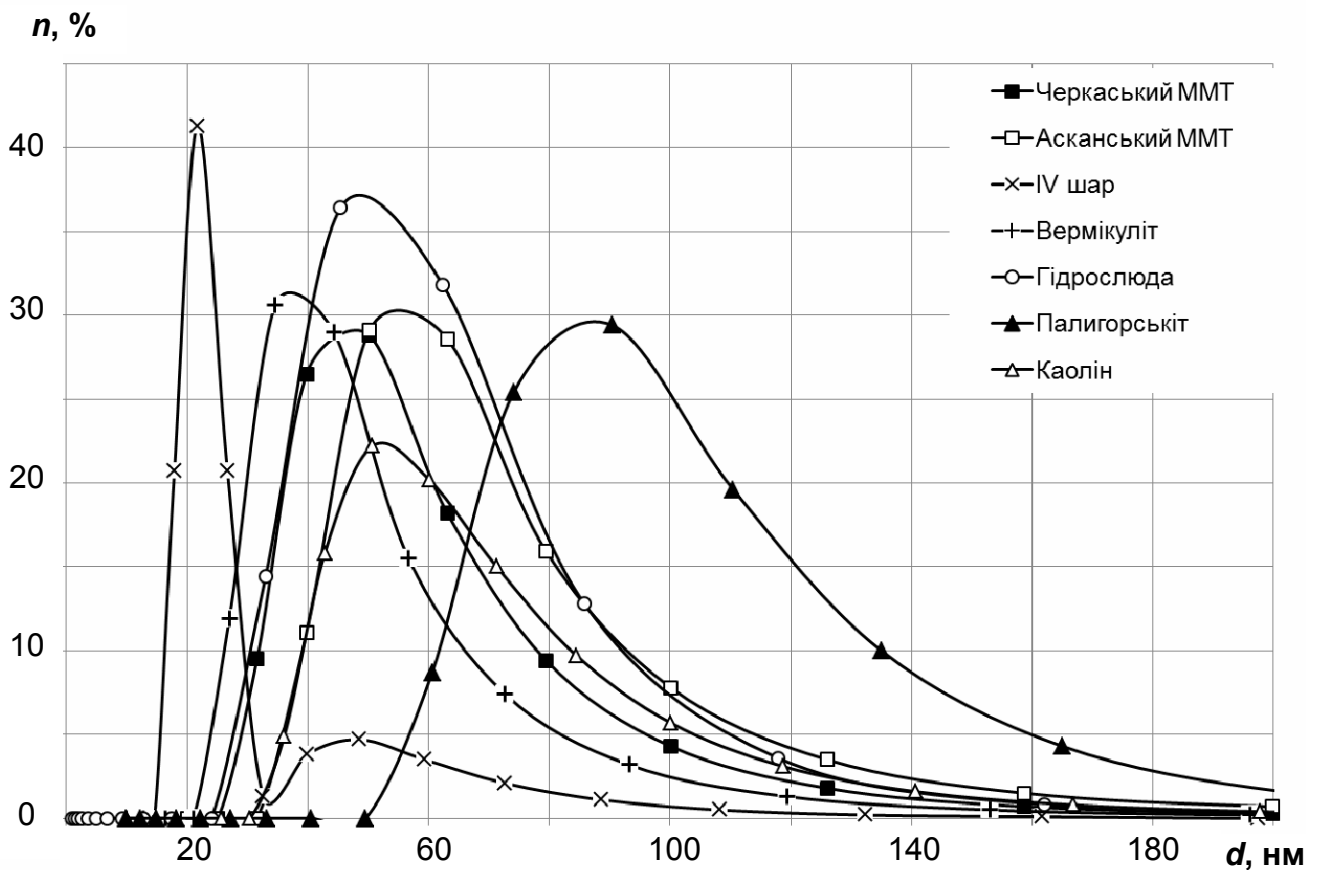


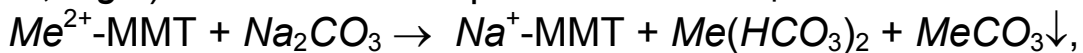
Рисунок 3.5 – Розподіл частинок за ефективними діаметрами для 0,2 % дисперсій *Na*-форм мінералів у 0,05 % розчині пірофосфату натрію

Відповідно до розміру частинок у відстояній рідині та утворених осадах (рис. 3.5), з часом відбувається їх агрегування, осадження та ущільнення [137]. Це свідчить не тільки про полідисперсний характер алюмосилікатів, але й про необхідність механічного впливу, поряд з хімічним диспергуванням, при отриманні агрегативно стійких монодисперсних композицій. Однак в результаті легкого струшування

суспензій відбувається їх повне дезагрегування і це вказує на зворотній характер коагуляції, що свідчить про утворення нестійких агрегатів в дальньому мінімумі потенціальної кривої взаємодії частинок.

Для пояснення механізму пептизації в досліджуваних системах розглянемо хімізм процесу взаємодії силікатів з лужними реагентами, враховуючи, що вихідний черкаський бентоніт (I) знаходиться переважно в  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -формі, тоді як асканській (II) – в  $Na^+$ -формі.

При введенні карбонату натрію в дисперсію (I) одночасно протікають декілька процесів [127], що супроводжується його гідролізом і підлугуванням середовища, а між протиіонами твердої фази  $Me^{2+}(Ca^{2+}, Mg^{2+})$  та іонами  $Na^+$  в розчині має місце катіонний обмін:



який супроводжується утворенням  $Na^+$ -монтморилоніту та хімічним зв'язуванням частини двохзарядних іонів у вигляді нерозчинного карбонату.

Відомо [127], що утворення  $Na^+$ -монтморилоніту супроводжується набуханням шарової структури як міжчастинковим, так і внутрішньокристалічним і диспергуванням його шарових пакетів на більш тонкі лусочки, а також зростанням дифузійності ПЕШ навколо мінеральних частинок. Останній утворюється через сильну гідратацію та більш слабку взаємодію міжшарових обмінних катіонів  $Na^+$  з суміжними алюмосилікатними аніонними шарами і підсилення поверхневої дисоціації.

Вищезазначені процеси призводять одночасно до двох протилежно направлених післядій [146-149]:

- набухання і зростання числа частинок мінералу в одиниці об'єму та коефіцієнта їх анізотрії посилюють агрегацію і структуроутворення в системі;

- зростання дифузійності ПЕШ веде до підвищення  $\zeta$ -потенціалу та радіусу електростатичного відштовхування, що сприяє підсиленню пептизації дисперсії.

Одночасно відбувається процес адсорбції багатозарядних аніонів з розчину на позитивно заряджених ребрах частинок, яка супроводжується нейтралізацією і перезарядкою їх поверхні, зростанням щільності сумарного негативного заряду та посиленням пептизації дисперсії. При цьому пептизації частинок алюмосилікату сприяє дисоціація кислих і основних поверхневих  $Si-OH$ - та  $Al-OH$ -груп при зростанні  $pH$ . Це підвищує заряд і потенціал поверхні частинок та стійкість дисперсій.

Отже, стійкість і реологічна поведінка системи, в цілому, будуть визначатись тим, який з цих процесів буде домінувати при тих чи інших параметрах, а саме: концентрація реагентів, іонні сили, природа катіону і аніону солі.

Коагулююча та пептизуюча дія електролітів суттєво впливають на реологічні властивості мінеральних дисперсій, які дуже чутливі до зміни концентрації, розміру і форми частинок та їх поверхневого заряду (рис. 3.6, а і б). Як видно з рис. 3.6, зі збільшенням в дисперсії кількості  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 6 % відносно твердої фази спостерігається перехід від ньютонівського до бінгаміського режиму течії та зсув реологічних кривих в область високих напруг. Це свідчить про зміцнення структури гелю в результаті коагуляційного структурування в системі. Подальше введення  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  викликає зворотній зсув кривих, що вказує на послаблення структури і

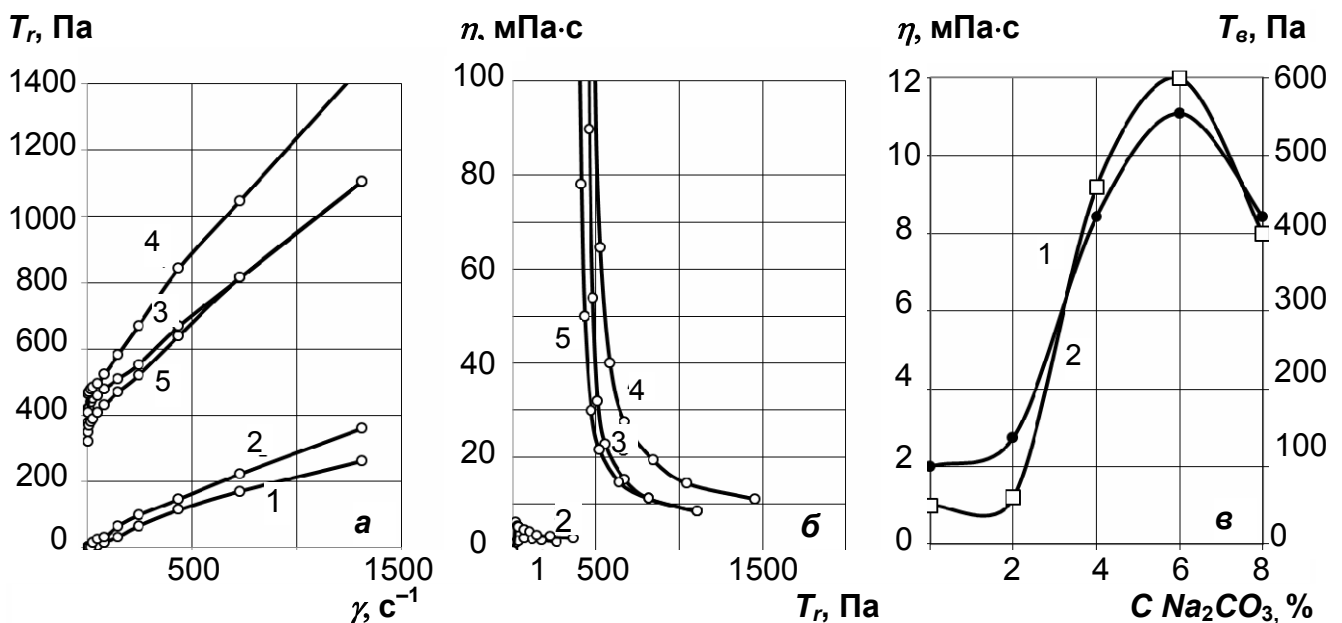


Рисунок 3.6 – Криві течії 6 % дисперсій черкаського монтморилоніту (а), залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву (б), пластичної в'язкості (1) і межі текучості (2) від концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в), % мас.:  
1 – 0, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6, 5 – 8

пептизацію частинок дисперсії.

З рис. 3.6, видно, що як динамічна в'язкість, так і межа текучості дисперсії черкаського монтморилоніту набуває екстремального значення при концентрації  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5,85 %, що відповідає насиченню обмінної ємності мінералу. Цей ефект може бути обумовлений одночасним протіканням в системі декількох конкуруючих процесів:

- іонним обміном іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ -іони, що сприяє структуроутворенню;
- адсорбцією аніонів карбонату і фосфату на позитивно заряджених ребрах кристалів;
- дисоціацією поверхневих груп, які запобігають структуроутворенню і викликають пептизацію частинок дисперсії.

До завершення витіснення іонів  $Me^{2+}$  з твердої фази, відбувається хімічне зв'язування аніонів  $CO_3^{2-}$  у вигляді нерозчинного осаду, виключаючи їх адсорбцію на ребрах. Тому в системі домінують процеси іонного обміну, набухання та структуроутворення за типом ребро-площина-ребро, внаслідок чого в'язкість дисперсії зростає. Як тільки обмін  $Na^+ \rightarrow Me^{2+}$  закінчено, аніони  $CO_3^{2-}$  і  $HCO_3^-$  з розчину починають адсорбуватися на позитивно заряджених ребрах частинок, нейтралізуючи їх заряд, в результаті чого контакти ребро-площина-ребро руйнуються і дисперсія розріджується. Крім того, цьому сприяє підвищення  $pH$  дисперсії понад 9,8, що викликає дисоціацію поверхневих груп. При цьому треба враховувати збільшену іонну силу оточуючого розчину за рахунок  $OH^-$ -іонів, яка призводить до стиснення ПЕШ та ослаблення електров'язкого ефекту в дисперсії [150, 151].

Аналогічні залежності реологічних параметрів дисперсії від вмісту  $Na_2CO_3$  спостерігаються і для асканського монтморилоніту (рис. 3.7) досягається при менших витратах  $Na_2CO_3$ , а величина в'язкості в 10 разів є вищою порівняно з черкаським монтморилонітом. Це обумовлено особливостями кристалохімічної будови цього мінералу, за якою обмінний комплекс вже складається на 50 % з  $Na^+$ -іонів і його гелеутворююча здатність набагато вища, ніж у черкаського монтморилоніту.

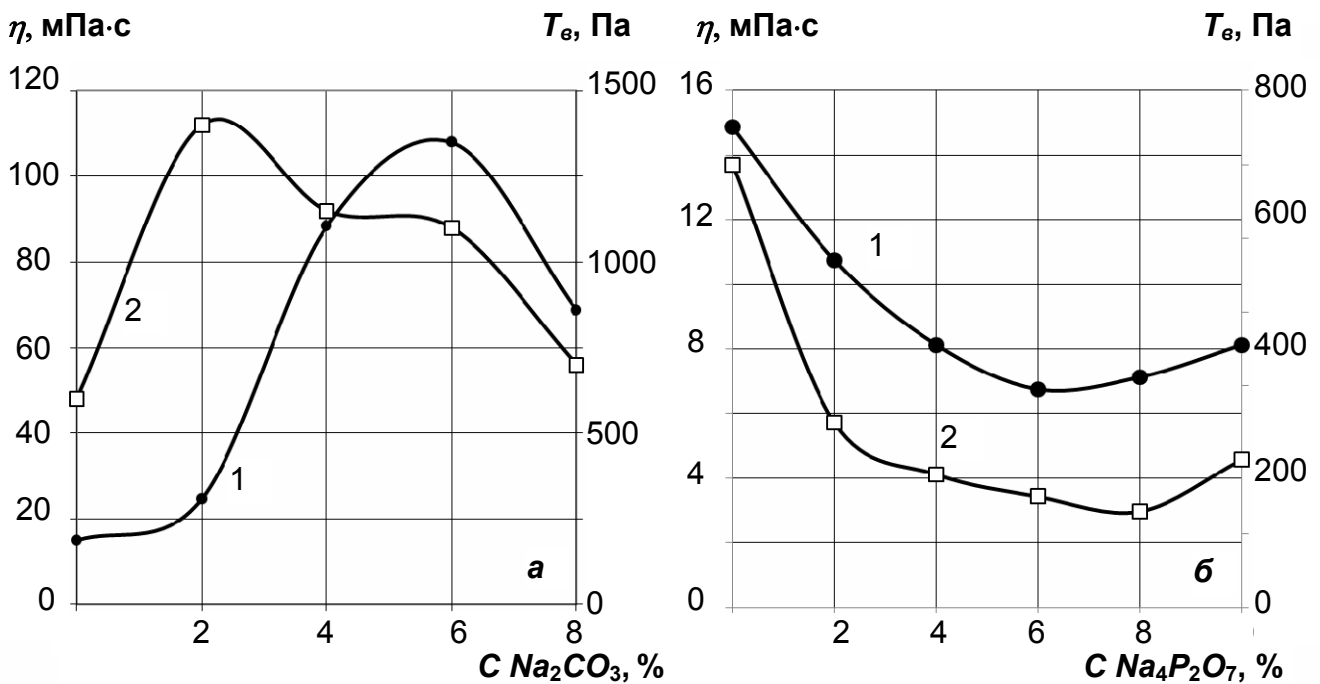


Рисунок 3.7 – Залежності пластичної в'язкості (1) та межі текучості за Бінгамом (2) 6 % дисперсій асканського монтморилоніту від концентрації карбонату натрію (а) і поліфосфату натрію (б)

Розріджуючий ефект від підвищення  $pH$  та адсорбції аніонів на ребрах частинок більш чітко проявляється у випадку дисперсій каолініту, що виявляють незначну здатність до набухання, – мінералу з жорсткою кристалічною структурою. В їх реологічній поведінці взаємодія ребро–площина–ребро має більше значення, ніж для дисперсій монтморилонітів (сметитів).

З рис. 3.8, а видно, що за відсутності набухання, перші добавки  $Na_2CO_3$  в дисперсію каолініту викликають не ріст, а падіння в'язкості та межі текучості, тобто пептизацію, яка обумовлена як адсорбцією  $CO_3^{2-}$  і  $HCO_3^-$ -аніонів, так і дисоціацією  $Si-OH$ - та  $Al-OH$ -груп. При досягненні критичної концентрації коагуляції  $C_k$  катіонів  $Na^+$ , яка варіюється [146] в межах 30-1100 ммоль/л залежно від природи аніону, починається зростання в'язкості дисперсії. Отже, такі концентраційні криві в'язкості та межі текучості з мінімумом відображають конкурентну боротьбу між ефектами розріджуючим аніонів та коагуляційно-структуроутворюючим катіонів.

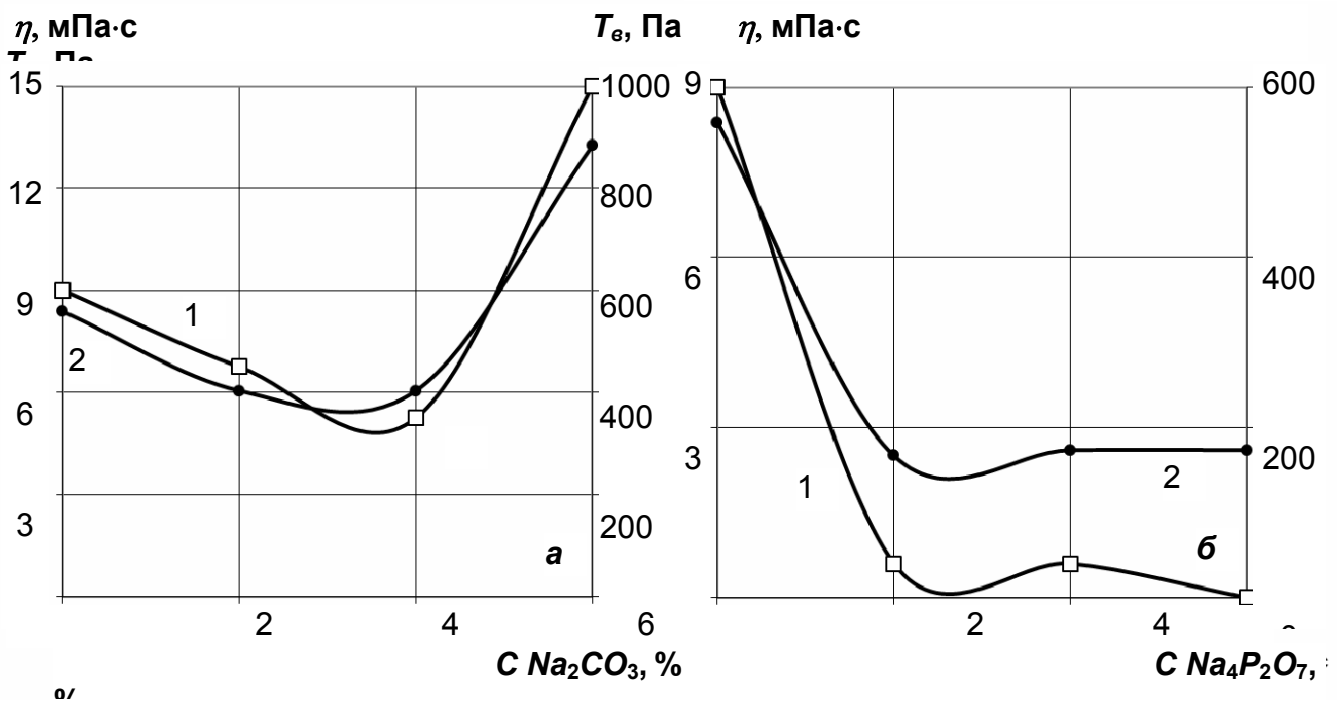


Рисунок 3.8 – Залежності пластичної в'язкості (1) та межі текучості (2) 40 % дисперсій каолініту від концентрації карбонату натрію (а) і поліфосфату натрію (б)

Дійсно, тоді як катіони електролітів відповідають за коагуляцію негативно заряджених мінеральних частинок, їх аніони, особливо багатозарядні, врівноважують коагулюючу силу катіонів, викликаючи пептизацію агрегатів та розрідження дисперсій. Механізм цього процесу описано в роботі [152]. Однак, коли глинистий мінерал знаходиться в однаковій іонообмінній формі з катіоном солі, тоді іонний обмін відсутній і набухання не відбувається. Це добре видно на прикладі каолініту (рис. 3.8), а також у випадку  $Na^+$ -асканського монтморилоніту в розчинах

пірофосфату натрію (рис. 3.7, б). Якщо ця умова не дотримується, то розріджуючий ефект аніонів може перекриватись та компенсуватись набуханням та структуроутворенням дисперсії, що обумовлено іонним обміном. В такому випадку спостерігається більш складна реологічна поведінка дисперсійної системи черкаського монтморилоніту (рис. 3.5, в).

Як видно з рис. 3.7, б і 3.9, застосування фосфатів суттєво змінює реологічні властивості мінеральних дисперсій. При цьому особливе значення належить хімічній природі фосфат-аніонів, які мають більший заряд та високу розріджуючу здатність. Більш того, як і очікувалось, вплив поліфосфатів на стійкість та реологічні властивості  $Na^+$ -асканського та  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -черкаського монтморилонітів прямо протилежний. Зі зростанням концентрації пірофосфату в дисперсії асканського монтморилоніту, спостерігається чітка тенденція переходу від бінгамівського до ньютонівського характеру течії, тобто система переходить від стану структурованого гелю до пептизованої, агрегативно стійкої дисперсії (рис. 3.9, а). При цьому в'язкість системи різко падає, а залежність  $\eta = f(\tau_r)$  зміщується вліво до менших напруг зсуву (рис. 3.9, б), після чого спостерігається невелике зростання в'язкості, що пов'язано з коагулюючою дією протиіонів  $Na^+$  (рис. 3.9, в).

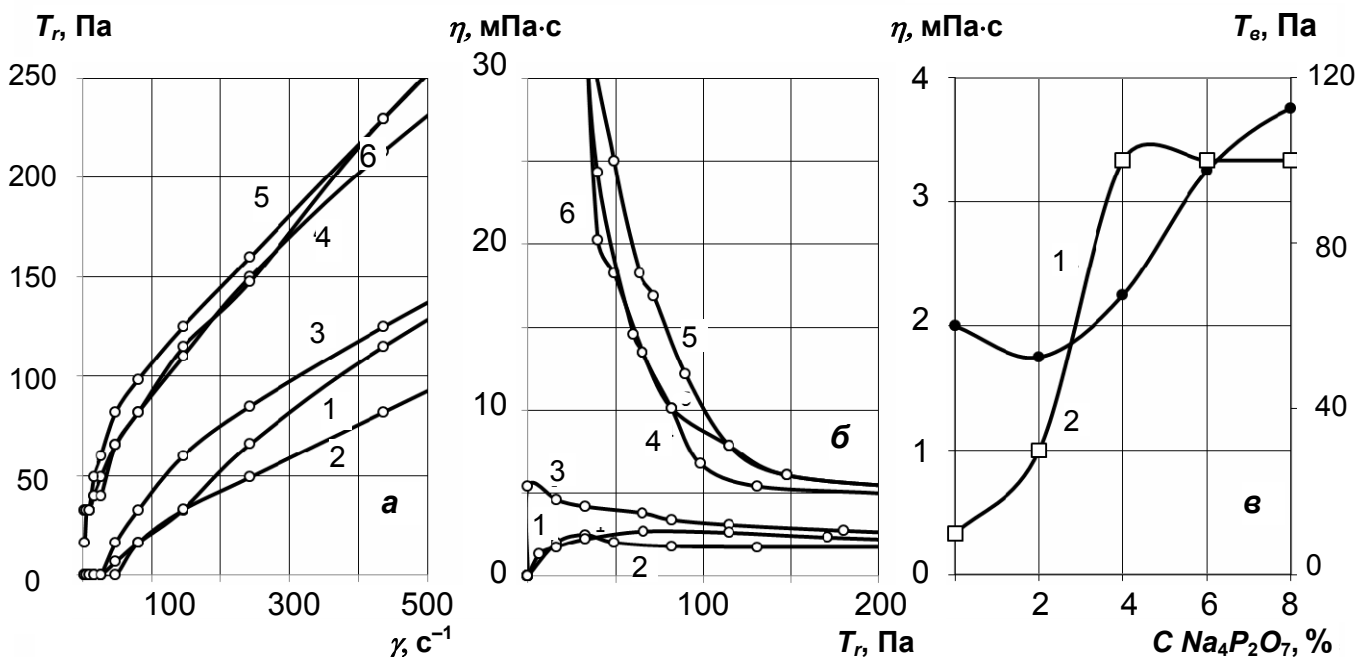


Рисунок 3.9 – Криві течії 6 % дисперсій черкаського монтморилоніту (а), залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву (б), пластичної в'язкості (1) і межі текучості (2) від концентрації поліфосфату натрію (в), % мас.:  
1 – 0, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6, 5 – 8, 6 – 10

В даному випадку розріджуючий ефект, який викликаний адсорбцією багатозарядних аніонів фосфату, в надлишку компенсує структуроутворюючий ефект, що викликаний іонним обміном.

На відміну від асканського монтморилоніту, поліфосфати натрію викликають помітний структуруючий ефект дисперсій черкаського монтморилоніту, тобто підвищення концентрації поліфосфату в дисперсії викликає зростання її в'язкості та межі текучості (рис. 3.9, в). Ледь помітний на початку мінімум в'язкості вказує на те, що пептизуючий ефект аніонів поліфосфату перебивається і в надлишку компенсується структуруючим ефектом, який викликаний іонообмінним процесом  $Na^+ \rightleftharpoons Me^{2+}$  та набуханням  $Na^+$ -форми монтморилоніту.

Аналогічний ефект спостерігається і в присутності добавок гексаметафосфату натрію, але в менш чітко виражений. Можливо це обумовлено відмінностями у хімічній будові застосовуваних фосфатів [135]. Про це свідчать не тільки криві розподілення частинок за розмірами (рис. 3.4), але й величина падіння в'язкості в результаті введення карбонату і поліфосфату натрію в дисперсіях каолініту – алюмосилікату з жорсткою кристалічною структурою (рис. 3.8). Не зважаючи на іонний обмін, структуруючий ефект внутрішньо кристалічного набухання відсутній, тому пептизуюча та коагулююча дія аніонів та катіонів реагенту проявляється ідеально. Порівняння кривих реологічних характеристик дисперсій каолініту з додаванням карбонату і полі фосфату натрію вказує на стрімке падіння в'язкості у другому випадку, що обумовлено більшою адсорбційною здатністю аніонів поліфосфату. У випадку карбонату натрію при концентрації  $\sim 4\%$  розріджуючий ефект аніонів  $CO_3^{2-}$  починається компенсуватись коагулюючою дією катіонів  $Na^+$  і в'язкість дисперсії підвищується. При введенні поліфосфату натрію розріджуючий ефект аніонів  $P_2O_7^{4-}$  настільки великий, що коагулюючий вплив катіону повністю пригнічується, а в'язкість дисперсії каолініту різко зменшується, досягаючи гранично мінімального значення.

Таким чином, відповідно до технологічних особливостей виробництва шкіри та вимог щодо хімічних реагентів шляхом цілеспрямованої модифікації високодисперсних мінералів важливо отримувати агрегативно стійкі дисперсії. Мінерали з недосконалою будовою кристалічної решітки, що здатні до міжчастинкового та внутрішньокристалічного набухання з відповідним зростанням числа частинок в одиниці об'єму (монтморилоніт, гідрослюда, тощо) порівняно з мінералами з досконалою будовою решітки (каолініт) піддаються кращому диспергуванню агрегатів та дозволяють отримати максимально пептизовані агрегативно стійкі дисперсії, що характеризуються полідисперсністю та включають частинки нанорозмірного рівня (50-100 нм). Для ефективного диспергування слід

використовувати пептизатори з багатозарядним аніоном. Отримані форми пептизованих мінералів можуть успішно використовуватись як самостійно так і в композиціях для процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, наприклад, наповнювання.

На основі проведених досліджень розроблені наукові принципи регулювання процесами структуроутворення в дисперсіях алюмосилікатних мінералів, які можуть бути ефективно використані в технології виробництва шкіряних поліфункціональних матеріалів. При цьому слід враховувати:

- регулювання ефекту структуроутворення, в основному, використанням пептизаторів, з яких найбільшу ефективність проявляють карбонат і гексаметафосфат натрію;

- витрати карбонату натрію на рівні 5,85 % та гексаметафосфату натрію – 8 % маси сухого мінералу сприяють посиленню структуроутворення в дисперсії, особливо в разі використання мінералів з нежорсткою будовою кристалічної решітки, що здатна розширюватись та набухати. Зростання витрат солей посилює зворотній ефект – пептизацію;

- структурному обміну  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ -іонів на  $Na^+$ -іони сприяє науково обґрунтоване застосування натрієвих солей. Після закінчення обміну  $Na^+ \rightarrow Me^{2+}$ , аніони з розчину  $CO_3^{2-}$  і  $HCO_3^-$  адсорбуються на позитивно заряджених ребрах частинок, нейтралізуючи їх заряд, в результаті чого дисперсія розріджується.

### **3.2 Перетворення мікрокристалічної структури мінералів при їх модифікації сполуками хрому**

Відповідно до технології рідинного оздоблення, доцільно на основі вивчення механізму взаємодії монтморилоніту з катіонними реагентами, що використовуються в технологіях виробництва шкіри, виявити структурні зміни мінералу і дослідити процеси перезарядки його частинок з метою подальшої фіксації на них аніонних барвників чи поверхнево-активних речовин та отримання нових поліфункціональних матеріалів.

Модифікування монтморилоніту основними солями  $Cr(III)$  відкриває широкі перспективи для розробки ряду цінних матеріалів (адсорбентів, наповнювачів, пігментних концентратів, дубителів шкір тощо) і створення нанотехнологій на їх основі [153-157]. Завдяки ефекту перезарядки поверхні частинок монтморилоніту внаслідок адсорбції позитивно заряджених гідроксохромових (ГОХ) комплексів [129, 158-161], очікується різке підвищення адсорбційної ємності високодис-

перших мінералів до органічних речовин, що дисоціюють за аніонним типом – барвників, синтанів, ПАР тощо [162, 163].

Вибір сполук Cr(III) для модифікування та перезарядки поверхні монтморилоніту обумовлений найбільш характерними властивостями солей багатозарядних металів, в тому числі, алюмінію, заліза, титану, цирконію тощо. Відповідно до перезарядки поверхні, дія неорганічних сполук проявляється двома факторами:

- здатністю іону металу утворювати комплекси, які включають два або більше центральних атомів, і стабільні комплекси з аніонами органічних кислот, а також з кислотними залишками поліпептидних ланцюгів колагену дерми;
- величиною  $pH$  (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – **Значення  $pH$  осадження гідроксидів металів**

Гідроксид металу	Значення $pH$			
	початку осадження при концентрації, моль/л		повного осадження	початку розчинення
	1,0	0,01		
$TiO(OH)_2$	0	0,5	2,0	—
$ZrO(OH)_2$	1,3	2,2	3,7	—
$Fe(OH)_3$	1,5	2,3	4,1	13-14
$Al(OH)_3$	3,3	4,0	5,2	7,8
$Cr(OH)_3$	4,0	4,9	6,8	12

Відповідно до даних табл. 3.4, найбільш доцільний діапазон  $pH$  для ефективного комплексоутворення і обумовлених ним процесів перезарядки частинок мінералів, з урахуванням інтервалів  $pH$  технологічних процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату [11, 165], характерний для сполук Cr(III). Також сполуки хрому мають найбільшу здатність до гідролізу та комплексоутворення з отриманням реакційно-здатних з високою адсорбуючою активністю поліядерних позитивно заряджених гідроксокомплексів.

В цілому, переваги сполук хрому для перезарядки і отримання поліфункціональних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату обумовлено наступним:

- високою здатністю до комплексоутворення і утворення поліядерних гідроксокомплексів;
- високою термодинамічною стабільністю іонів Cr(III) в октаедричній координації;
- найбільш вигідним інтервалом  $pH$  для оптимального комплексоутворення;

- максимальною стійкістю зв'язків хромових комплексів з адсорбованими сполуками аніонного типу на поверхні мінералів;
- оптимальним розміром комплексних гідроксохромових іонів та їх багатоядерним різновидом;
- доступністю сполук хрому.

Враховуючи інформацію стосовно механізмів дубильної дії сполук хрому [12], доцільно дослідити умови перезарядки мінеральної частинки та стійкість отриманих дисперсій і встановити механізм впливу сполук Cr(III) на структурні та електроповерхневі властивості дисперсій монтморилоніту як перспективного базового матеріалу отримання поліфункціональних композицій для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату. Для досліджень змін структурних і електроповерхневих властивостей монтморилоніту в результаті його модифікації хромовими сполуками та властивостей дисперсій були використані нітрат хрому та основний сульфат хрому (ОСХ)  $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$  (ТУ 2141-033-541386-2003). Враховуючи, що іони  $Na^+$  найлегше витісняються з обмінних позицій іншими катіонами, обрана методика гідроксохромовання передбачала переведення природного мінералу з  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ - в  $Na^+$ -форму, а далі іонообмінне заміщення  $Na^+$ -іонів на іони Cr(III) шляхом обробки  $Na^+$ -форми 0,1 М розчином сполук хрому [165-167].

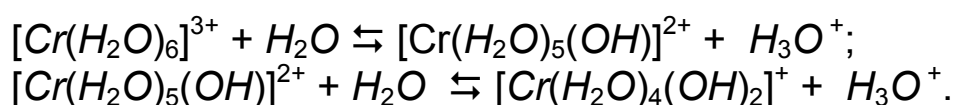
Методика приготування гідроксохромових дисперсій монтморилоніту включає попереднє приготування розчинів поліядерних гідроксохромових сполук хрому різної основності з урахуванням співвідношення  $OH/Cr$  – 0:1; 5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1. Для цього до 100 мл 0,1 М розчину  $Cr(NO_3)_3$  повільно добавляють відповідний об'єм 0,1 М розчину  $NaOH$  при постійному перемішуванні та об'єм доводять дистильованою водою до 300 мл. Для досягнення рівноваги цей розчин відстоюють 10 днів за кімнатної температури. Отримані розчини сполук хрому використовуються для модифікації монтморилоніту. Для цього 100 мл 5 % суспензії монтморилоніту змішують зі 100 мл відповідного хромового розчину. Одержану суспензію монтморилоніту з  $pH$  4,5-5,5 періодично перемішують і витримують 24 год. Далі центрифугуванням чи фільтруванням відокремлюють осад від розчину і додають до нього наступні 100 мл відповідної концентрації хромового розчину. Для досягнення повноти реакції обміну після струшування протягом 24 год. і декантації системи виконують третю обробку розчином хрому. Осад відокремлюють, промивають 1-2 рази дистильованою водою і зберігають у виді суспензії для наступних досліджень. Визначають колоїдно-хімічні властивості модифікованого  $Na^+$ -монтморилоніту, зокрема  $pH$ ,  $\zeta$ -потенціал, щільність поверхневого заряду частинок мінералу та адсорбцію полігідроксокатіонів хрому [158].

Аналогічним способом готується дисперсія гідроксохромового монтморилоніту (ГОХ-ММТ) шляхом змішування 5 г пептизованого  $Na^+$ -монтморилоніту з основним сульфатом хрому з витратою 10-15 %  $Cr_2O_3$  маси сухого мінералу.

Встановлено, що взаємодія високодисперсних мінералів зі сполуками  $Cr(III)$  супроводжується зарядовими ефектами. Це впливає на електрокінетичні властивості дисперсій ММТ, агрегативну їх стійкість та дозволяє встановити механізм модифікації мінералів.

На рис. 3.10 наведені концентраційні залежності  $\zeta$ -потенціалу черкаського  $Na$ -ММТ в розчинах однозарядного електроліту  $NaCl$ , двошарядного –  $CaCl_2$  та трьохзарядного –  $Cr(NO_3)_3$  (при  $pH$  4,2 і 5,5). Порівняльний аналіз цих залежностей вказує на закономірне зменшення негативної величини  $\zeta$ -потенціалу з підвищенням концентрації електролітів та заряду протиіону, що підтверджує відоме правило Шульце–Гарді [168]. Як видно, на відміну від  $NaCl$  та  $CaCl_2$ , при концентрації  $Cr(NO_3)_3$   $2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л і  $pH \sim 4,2$   $\zeta$ -потенціал зменшується до нуля, переходить через ізоелектричну точку та змінює свій знак на позитивний. При більш високому  $pH \sim 5,5$  залежність  $\zeta$ -потенціалу від концентрації  $Cr(NO_3)_3$  (рис. 3.9, крива 4) характеризується різким зменшенням його величини при  $\sim 2,4$  моль/л. При цьому ефект перезарядки частинок монтморилоніту різко посилюється і  $\zeta$ -потенціал досягає більш високих позитивних значень, а потім поступово зменшується зі зростанням концентрації  $Cr(NO_3)_3$ .

Як відомо [169-171], солі  $Cr(III)$  у водних розчинах схильні до гідролізу з утворенням гідроксокомплексних сполук. Зокрема, гідроліз нітрату хрому  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}3NO_3^-$  у водному розчині відбувається у дві стадії:



Враховуючи той факт, що  $pH$  початку осадження  $Cr(OH)_3 \sim 4,0-4,9$  для 0,1-1,0 М розчинів [172], можна стверджувати, що дисперсії  $Na$ -ММТ з нітратом хрому (рис. 3.10, криві 3 і 4) в розчині містить достатню кількість гідроксокомплексних іонів хрому типу  $[Cr_n(OH)_m(H_2O)_x]^{(3n-m)+}$ . В зв'язку з цим, можна очікувати, що перезарядка поверхні  $Na$ -ММТ обумовлена не  $Cr^{3+}$ -іонами, а гідроксокомплексними іонами, які мають високу поляризованість і адсорбційну здатність [153, 154, 169-171].

З метою встановлення механізму перезарядки  $Na$ -ММТ в розчинах  $Cr(NO_3)_3$  і основного сульфату хрому були досліджені залежності стійкості дисперсій ГОХ-ММТ та їх  $\zeta$ -потенціалу від  $pH$  середовища за

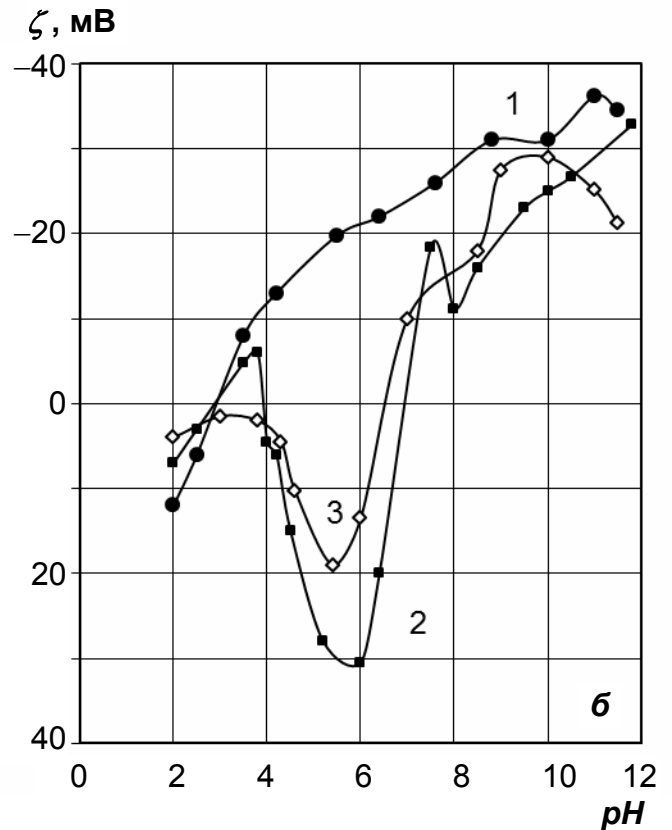
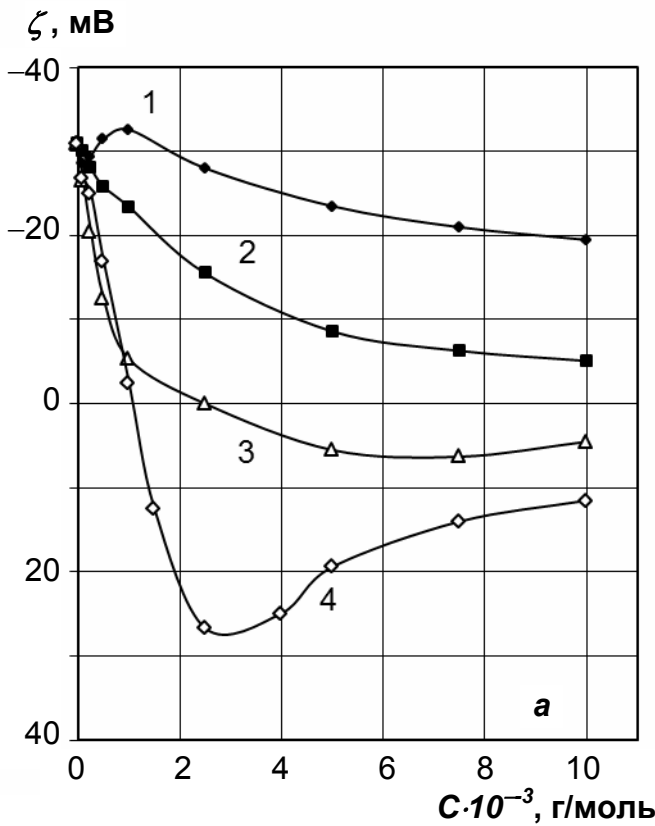


Рисунок 3.10 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу дисперсій *Na*-ММТ від концентрацій розчинів: 1 – *NaCl*, 2 – *CaCl*<sub>2</sub>, 3 – *Cr(NO*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub> при *pH* 4,2, 4 – *Cr(NO*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub> при *pH* 5,5  
 Рисунок 3.11 – Залежність  $\zeta$ -потенціалу дисперсій *Na*-ММТ від *pH* середовища в розчинах: 1 – *NaCl*, 2 – *Cr(NO*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub>, 3 – ОСХ при іонній силі фонового електроліту  $1 \cdot 10^{-2}$  М

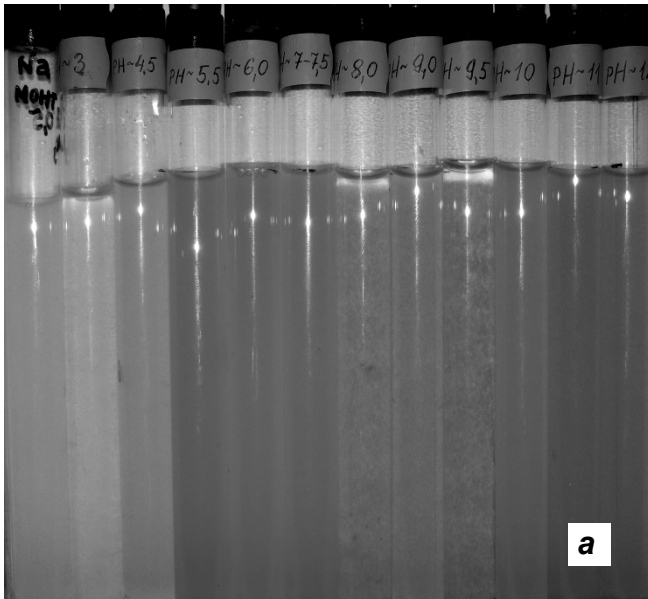
умов постійної іонної сили фонового електроліту при концентрації 0,01 М (рис. 3.11) розчину *NaCl*.

За відсутності *Cr(NO*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub> (рис. 3.11, крива 1) залежність  $\zeta = f(pH)$  характеризується ІЕТ при *pH* ~ 3,0, вище якого частинки *Na*-ММТ заряджені негативно. Після введення *Cr(NO*<sub>3</sub>*)*<sub>3</sub> (крива 2) або ОСХ (крива 3) в дисперсію *Na*-ММТ залежності  $\zeta$ -потенціалу від *pH* середовища набувають більш складної форми. В інтервалі значень *pH* 2,0-12,0 спостерігаються три зони стійкості дисперсії, які чергуються з трьома зонами коагуляції. В межах цих зон  $\zeta$ -потенціал тричі змінює свій знак. В кислій області при *pH* 2,0-3,0 частинки *Na*-ММТ заряджені позитивно через слабку дисоціацію його поверхневих *AlOH*-груп основного типу. При цьому  $\zeta$ -потенціал невисокий і коіони *Al*<sup>3+</sup>, зазнаючи електростатичне відштовхування поверхні, розподілені переважно в дифузійній частині ПЕШ.

В межах *pH* 3,0-3,8 через дисоціацію кислих *SiOH*-груп,  $\zeta$ -потенціал монтморилоніту, не дивлячись на присутність в розчині протиіонів *Cr*<sup>3+</sup>, набуває негативного значення. Це свідчить про те, що іони *Cr*<sup>3+</sup> не можуть викликати перезарядку монтморилоніту і вони розподілені переважно в дифузійній частині ПЕШ. Отже, до *pH* ~ 3,8 потенціал-

визначальними є іони  $H^+$  і  $OH^-$ , а обмін  $Cr^{3+} \rightleftharpoons H^+$  і  $Cr^{3+} \rightleftharpoons Na^+$  викликає тільки стиснення ПЕШ, зменшення  $\zeta$ -потенціалу та дестабілізацію систем. Отже, обернення знаку заряду обумовлено іншими причинами.

Слід відмітити, що як тільки  $pH$  наближається до 4,0,  $-\zeta$ -потенціал монтморилоніту різко зменшується за абсолютним значенням і стає знову позитивним. Цьому відповідає чергування зони коагуляції в ІЕТ з зоною стійкості позитивно зарядженої дисперсії (рис. 3.12).



Інтервал  $pH$  4,0-6,0 характеризується швидким, ступеневим ростом позитивного  $\zeta$ -потенціалу та стійкості дисперсії. Слід відмітити, що ІЕТ співпадає з  $pH$  початку осадження гідроксиду хрому, а зона стійкості позитивно зарядженої дисперсії розширюється до  $pH$  повного осадження  $Cr(OH)_3$  при  $pH$  6,8. Очевидно, це співпадіння не випадкове, враховуючи те, що при  $pH$  4,0-6,0 в результаті протікання гідролізу та

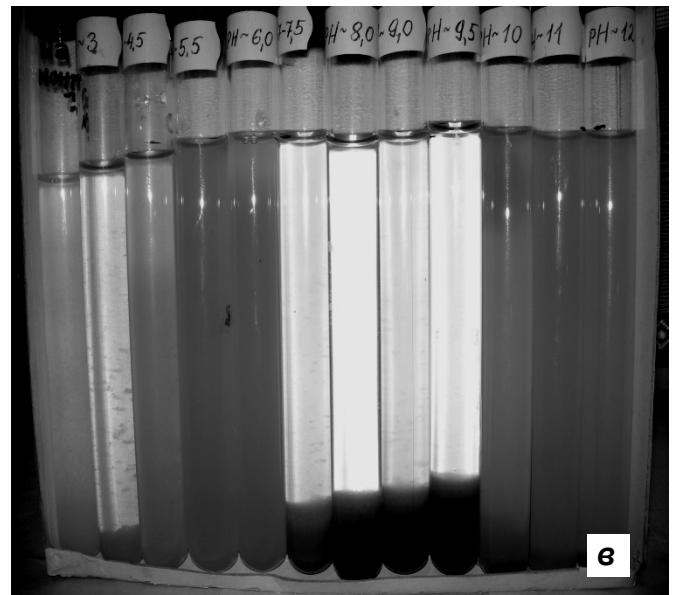
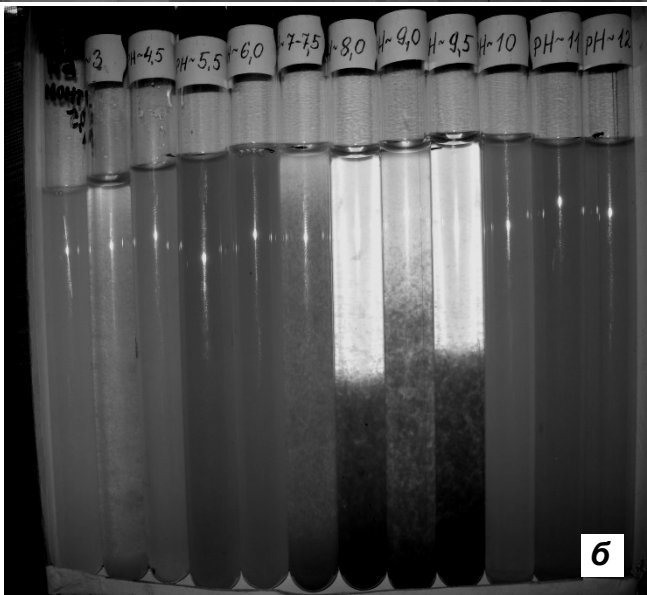
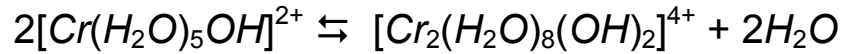


Рисунок 3.12 – Зони коагуляції та стабілізації при взаємодії дисперсій Na-ММТ з розчинами  $Cr(NO_3)_3$  (а), після відстоювання протягом 3 (б) та 4 (в) годин при різних  $pH$  середовища

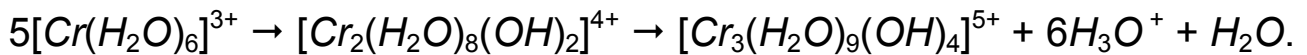
комплексоутворення різко змінюється стан іонів хрому в розчині.

Дійсно, як показано в роботах [169-171, 173], крім гідролізу, в розчинах солей  $Cr(III)$  відбувається комплексоутворення, а також процеси конденсації та полімеризації, які призводять до утворення багатоядерних

хромових сполук. Ці процеси супроводжуються не тільки зміною заряду гідроксокомплексних іонів і зафарбовуванням розчину, але і збільшенням їх молекулярної маси. Згідно [169] процес димеризації гідроксипентааквахромових іонів протікає за наступною схемою:



з константою гідролізу  $K_2 = 10^4$  моль/л. Також можливі подальші полімеризація і гідроліз, які протікають дуже повільно за кімнатної температури, наприклад:



Відмічено [174], що заміщення молекул води у внутрішній координаційній сфері гідратованого металу на гідроксильний іон різко підвищує здатність до адсорбції цього іону на поверхнях частинок дисперсій різного хімічного складу. Це пов'язано з ростом поляризованості комплексних іонів та зниженням їх гідратації. Іонообмінна адсорбція таких полімерних комплексних іонів, зокрема хромових [153, 157], яка доповнена специфічною адсорбцією, може перевищити в декілька разів ємність обміну мінералу.

Отже найбільш вірогідною причиною зміни знаку заряду монтморилоніту та виникнення інтервалу стійкості позитивно зарядженого золя є надеквівалентна специфічна адсорбція полімеризованих іонних форм хрому з розчину. При цьому, ступінчасте зростання позитивного  $\zeta$ -потенціалу частинок монтморилоніту з підвищенням  $pH$  (рис. 3.11) можна пояснити поступовою адсорбцією мономерних та димерних форм гідроксокомплексних іонів хрому відповідно до зростання їх основності. Зроблений висновок повністю підтверджується [169].

Подальший хід залежностей  $\zeta$ -потенціалу від  $pH$  дисперсій в розчинах сполук хрому, ймовірно, визначається характером дисоціації поверхневих груп монтморилоніту і перетвореннями адсорбованих полімеризованих продуктів гідролізу [158, 169-171]. Так, подальше додавання лугу та збільшення  $pH$  викликають вже зменшення позитивного  $\zeta$ -потенціалу до нуля і наступну третю перезарядку поверхні монтморилоніту при  $pH$  6,8-7,0. Це супроводжується новою зоною коагуляції та зоною стійкості дисперсії ( $c$ ) з негативним знаком заряду, незважаючи на те, що розчинення гідроксиду хрому за довідковими даними [172], починається при  $pH \sim 12,0$ .

Можна передбачити, що поліядерні комплекси хрому стійкі в інтервалі  $pH$  4,5-6,5. В зв'язку з цим, ймовірно, що перезарядка в даному випадку пов'язана з розпадом та десорбцією полімерних комплексів хрому. Перезарядці поверхні ММТ сприяє також послідовна

дисоціація  $SiOH$ - і  $AlOH$ -груп, яка збільшує негативний заряд частинок монтморилоніту. Одночасно з цим пов'язані процеси подальшого перетворення адсорбованих продуктів гідролізу.

В інтервалі  $pH$  7,0-10,0, ймовірно, домінуючою є деполімеризація  $Cr_n(OH)_m$ . Починаючи з  $pH \sim 8,0$  цей процес посилюється утворенням аніонів  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  та  $[CrO_4]^{2-}$ . Цьому сприяє різкий скачок  $-\zeta$ -потенціалу. Також свій вклад вносить і дисоціація  $Al-OH$ -груп, яка закінчується при  $pH \sim 11,0$ . Результатом таких процесів є виникнення зони максимальної стійкості негативно зарядженої дисперсії (с).

З іншого боку відомо [169-173], що зі збільшенням  $pH$  та основності розчину  $Cr(NO_3)_3$ ,  $OH$ -іони здатні координуватись у внутрішній сферу комплексних іонів хрому зі зміною знаку заряду. В результаті, адсорбція утворених негативно заряджених комплексних іонів хрому на позитивно зарядженій поверхні монтморилоніту може бути також однією з причин третьої перезарядки частинок та збільшення  $-\zeta$ -потенціалу до  $pH \sim 11,0$ . Наступне зниження  $-\zeta$ -потенціалу, безперечно, пов'язано з ростом іонної сили розчину за  $OH$ -іонами та стисненням ПЕШ. Викладені дані знаходяться у відповідності зі зміною стійкості дисперсій (рис. 3.11).

Необхідно також відмітити, що при загальній подібності залежностей  $\zeta$ -потенціалу від  $pH$  середовища в досліджуваних розчинах сполук хрому (рис. 3.11, криві 2, 3) характерною особливістю залежності  $\zeta$ -потенціалу від  $pH$  середовища для ОСХ є наявність невеликого позитивного заряду на частинках дисперсії вже в кислій області  $pH \sim 3,0-4,0$  та більш вузький зона позитивно зарядженого золя. Ймовірно, це можна пояснити тим, що навіть без домішок луку розчини ОСХ вже частково гідролізовані, а через наявність в його складі органічних та неорганічних відновників, комплексні іони хрому неоднаково заряджені [11].

Отже, той факт, що в одному й тому ж інтервалі  $pH$  4-6 поряд з гідролізом сполук  $Cr(III)$  має місце перезарядка поверхні ММТ та поява нової зони стійкості позитивно заряджених дисперсій, вказує на тісний зв'язок цих процесів з комплексоутворенням іонів  $Cr^{3+}$  в розчинах.

Саме такі стійкі позитивно заряджені дисперсії можуть бути використані для наступної адсорбції та фіксації аніонних сполук, зокрема, аніонних барвників, синтетичних або рослинних аніонних дубильних сполук тощо з метою створення композиційних матеріалів з поліфункціональними властивостями для рідинного оздоблення напівфабрикату.

Відповідно до вищевикладеного, найбільш оптимальні умови модифікації ММТ сполуками  $Cr(III)$  реалізуються в інтервалі  $pH$  4-6, в межах якого поверхня мінеральних частинок набуває максимального позитивного заряду через адсорбцію гідроксохромових катіонів [158,

159-161]. Для отримання інформації про зміни структури та електроповерхневих властивостей монтморилоніту в цьому інтервалі  $pH$  було досліджено адсорбцію продуктів гідролізу хрому в залежності від основності розчинів  $Cr(NO_3)_3$  та проведено рентгенографічний аналіз модифікованих зразків монтморилоніту [158, 165].

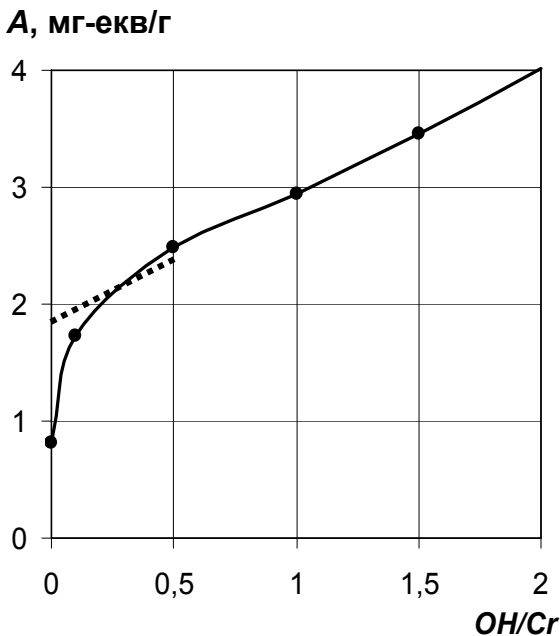


Рисунок 3.13 – Залежність адсорбції гідроксохромових комплексів на  $Na$ -ММТ від основності розчину  $Cr(NO_3)_3$

Як видно з рис. 3.13, за відсутності луку при основності  $OH/Cr^{3+} = 0$  адсорбція катіонів  $Cr^{3+}$  не перевищує ємність обміну  $Na$ -ММТ 0,81 мг-екв/г. Зі збільшенням ступеня основності розчину  $Cr(NO_3)_3$  від 0 до 0,1 адсорбція хрому на  $Na$ -ММТ суттєво зростає, що пов'язано з появою його поліядерних форм – димерів, тетрамерів тощо у розчині [169]. Подальше збільшення співвідношення  $OH/Cr^{3+}$  супроводжується більш повільним, причому лінійним, ростом адсорбції поліядерних різновидів хрому, що пояснюється поступовим збільшенням їх молекулярної маси та розміру. Ймовірно, що адсорбція поліядерного

хрому носить полімолекулярний характер. Однак шляхом екстраполяції лінійної ділянки можна приблизно визначити величину адсорбції, що відповідає мономолекулярному заповненню поверхні (1,93 мг-екв/г). Віднесенням цієї кількості привитих поліоксихромових катіонів до кількості іонів  $Na^+$ , що вступили в реакцію іонного обміну з ними (0,72 мг-екв/г) визначаємо, що один полігідроксикатіон хрому на поверхні монтморилоніту в середньому складається з  $\sim 3$  іонів хрому:  $n_{Cr} = 1,93 / 0,72 \approx 3$ , хоча не виключені менші чи більші ступені полімеризації.

Крім того, з рис. 3.13 видно, що з ростом основності адсорбція полімерних комплексів хрому на  $Na$ -ММТ досягає високих значень, які в 2-5 разів перевищують ємність катіонного обміну мінералу ( $E = 0,72$  мг-екв/г). Це добре узгоджується з даними інших робіт [153, 154]. Однак слід врахувати, що така взаємодія носить іонообмінний, причому нейтралізаційний характер, і виникаючий надлишковий позитивний заряд на поверхні частинок створюється тільки надеквівалентно сорбованими полігідроксикатіонами хрому.

Точно обчислити величину цього заряду досить важко через те, що невідомо точний склад і заряд адсорбованих полігідроксикатіонів.

Проте, легко можна перекоонатися в тому, що сформований поверхневий заряд в результаті адсорбції останніх дуже великий, і досягає десятків й сотень  $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ . Розрахуємо щільність поверхневого заряду  $\sigma$  для ГОХ–ММТ з основністю 1,0, враховуючи, що надеквівалентна адсорбція полігідроксикатіонів хрому відповідає інтервалу  $2,94-0,72 = 2,22$  мг-екв/г, а питома поверхня вихідного *Na*-ММТ  $S_{\text{пит}} = 520$  м<sup>2</sup>/г. Приймаючи мінімальний заряд полігідроксикатіонів  $z = 1$ ,  $\sigma = z \cdot a \cdot F / S_{\text{пит}} = 1 \cdot (2,22 \cdot 10^{-3}) \cdot (9,65 \cdot 10^4) / 520 = 0,412$  Кул/м<sup>2</sup> =  $41,2$   $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$  (табл. 3.5). Якщо ж прийняти максимальний заряд полігідроксикатіонів хрому  $z = 4$ , то  $\sigma = 164,8$   $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ . В дійсності, такий великий електричний заряд розподілений об'ємно в поверхневому шарі з полігідроксихромових катіонів, товщиною приблизно 1 нм.

В табл. 3.5. наведені основні характеристики ГОХ-ММТ, отриманих за різних умов [158]. Як видно з таблиці, частинки монтморилоніту, модифікованого основними сполуками *Cr*(III), набувають високого позитивного заряду, потенціалу та розвиненої поверхні. Внаслідок цього можна передбачити значну адсорбцію та міцну їх фіксацію на поверхні аніонних барвників, дубителів, ПАР тощо.

Таблиця 3.5 – Основні колоїдно-хімічні характеристики ГОХ-ММТ

Модифікатор	Основність, $\text{OH}/\text{Cr}^{3+}$	Адсорбція хромових комплексів, мг-екв/г	Поверхневий заряд, Кул/м <sup>2</sup>	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	pH	$K_{\text{пит}}$ , $10^{-3}$ Сим/см	$\zeta$ , мВ
<i>Cr</i> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	1,73	0,187	95	4,5	0,15	11,0
	0,5	2,49	0,328	140	4,6	0,125	16,4
	1,0	2,94	0,412	190	4,7	0,22	20,5
	1,5	3,46	0,508	235	5,0	0,14	25,9
	2,0	4,02	0,612	260	5,3	0,12	30,3
ОСХ	1,5	3,42	0,501	256	4,9	0,14	23,6

Адсорбція поліядерних комплексних іонів хрому на монтморилоніті, яка змінює заряд та природу його поверхні, суттєво впливає на реологічну поведінку мінеральних дисперсій. Аналіз кривих течії дисперсій ММТ в розчинах *Cr*(*NO*<sub>3</sub>)<sub>3</sub> і ОСХ та залежностей  $\eta = f(\tau_r)$  дозволив встановити, що збільшення концентрації хромових сполук викликає суттєве розрідження дисперсій. Про це свідчить різке зниження в'язкості дисперсій зі збільшенням концентрації хромових сполук (рис. 3.14). Розріджуючий ефект в обох випадках відбувається в результаті надеквівалентної адсорбції поліядерних комплексів хрому та набуття частинками ММТ високої щільності позитивного заряду (на рівні сотень  $\mu\text{С}/\text{см}^2$ ), взаємне відштовхування між якими викликає повну

пептизацію системи. При цьому для досягнення максимальної агрегативної стійкості дисперсії ГОХ-ММТ витрати сполук хрому в перерахунку на  $Cr_2O_3$  мають становити 10,0-15,0 % маси сухого мінералу [158]. Саме такі стійкі позитивно заряджені дисперсії будуть використані для подальшої адсорбції та міцної фіксації аніонних сполук з метою отримання поліфункціональних матеріалів для виробництва шкіри.

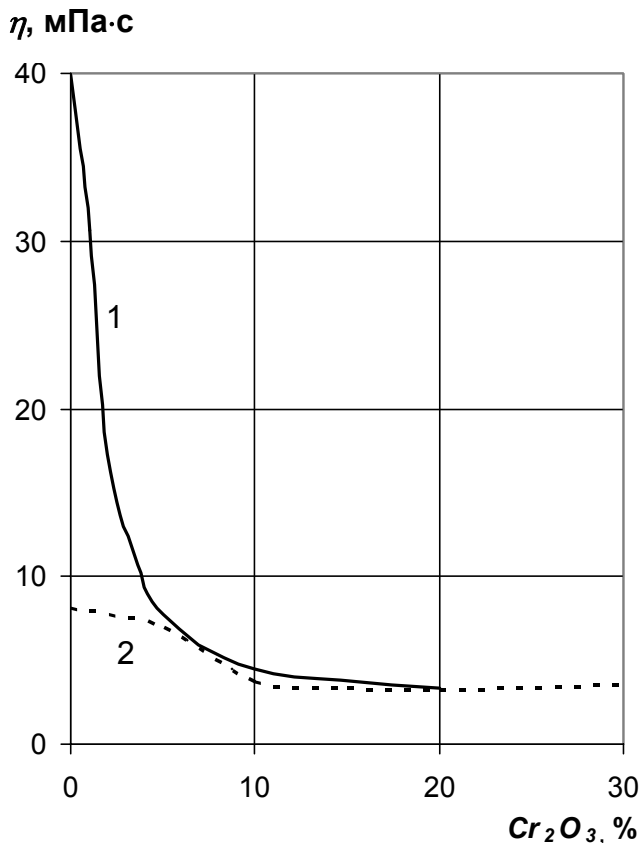


Рисунок 3.14 – Залежність пластичної вязкості 10 % дисперсії Na-ММТ від витрат  $Cr(NO_3)_3$  (1) та 6 % дисперсії Na-ММТ в присутності ОСХ (2)

(природного)  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -монтмори-лоніту характерна міжплощинна відстань  $d_{001} = 14,77 \text{ \AA}$ , що свідчить про входження двох молекулярних шарів води у міжпакетний простір мінералу. Величина останнього визначається як різниця між значенням  $d_{001}$  і товщиною елементарного пакету, що для монтмори-лоніту складає  $9,4 \text{ \AA}$  [175, 176]. Утворення двошарового гідратного комплексу в даному випадку пояснюється наближенням до октаедричного розташування молекул  $H_2O$  навколо міжшарових обмінних катіонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  з координаційним числом 6.

Заміщення обмінних катіонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  природного монтмори-лоніту на катіони  $Na^+$  (рис. 3.15, крива 2) призводить до зміщення базального

В процесі встановлення механізму іонного обміну в системі ММТ-сполуки хрому (III) проведені структурні дослідження модифікованих алюмосилікатів. Для досліджень використовували монтмори-лоніт черкаського родовища після очищення, промивання та переводу в  $Na^+$ -форму. На рис. 3.15 представлена дифрактограма вихідного повітряно-сухого  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -монтмори-лоніту та їх зміни після іонообмінного заміщення  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  на катіони  $Na^+$  і  $Cr^{3+}$  обробкою розчинами  $Na_2CO_3$  та  $Cr(NO_3)_3$  відповідно. Аналіз дифрактограм свідчить, що природа обмінного катіону суттєво впливає на положення першого базального рефлексу 001 за шкалою кутів  $2\theta$ , відповідно, на величину міжшарового розширення  $\Delta d$  монтмори-лоніту. Для вихідного

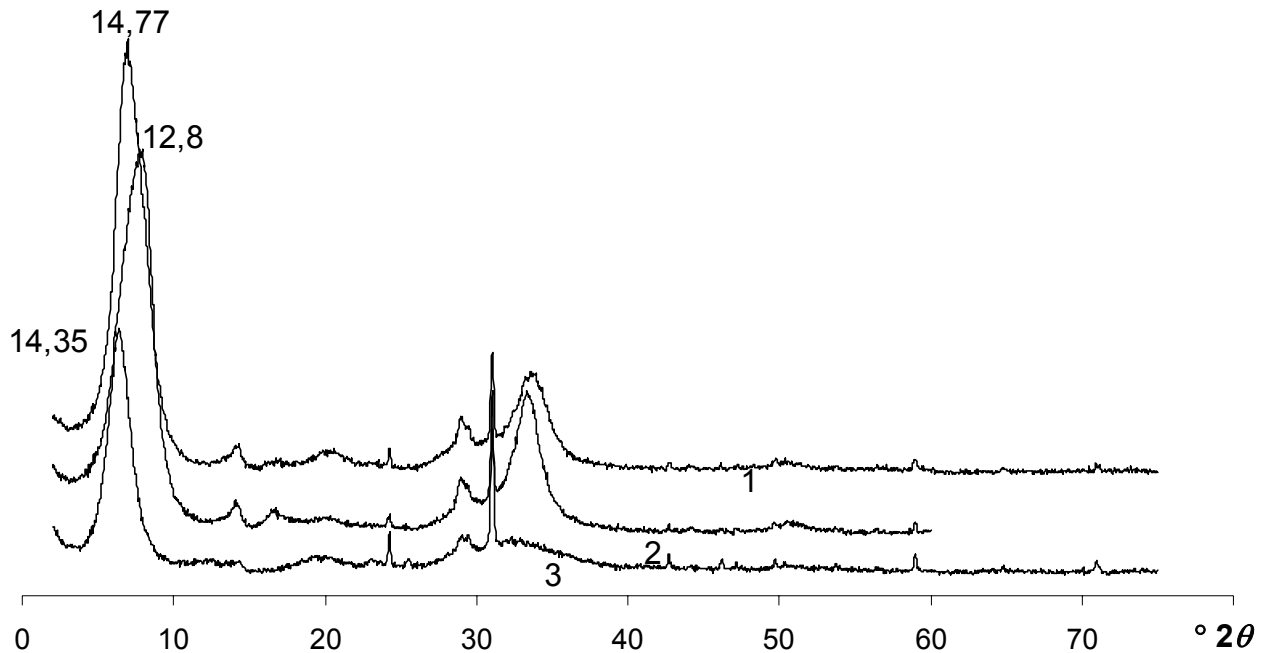


Рисунок 3.15 – Дифрактограми черкаського  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -монтморилоніту:  
1 - природного немодифікованого; 2, 3 -  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cr}^{3+}$ -форми

рефлексу і більших значень кутів  $2\theta$  та зменшення  $d_{001}$  до 12,8 Å. Це вказує на те, що повітряно-сухий  $\text{Na}^+$ -монтморилоніт характеризується наявністю гідратної фази, яка вміщує один шар міжпакетної води, хоча при високій вологості в водних дисперсіях для нього характерний більший ступінь міжшарового розширення, навіть до самочинного диспергування до елементарних пакетів [177]. В принципі розмір  $\text{Na}^+$ -катіонів дозволяє формувати навколо них октаедри молекул води, але енергія їх гідратації недостатня для збільшення  $d_{001}$  монтморилоніту при низькій вологості одразу на 5-6 Å, що необхідно для формування об'ємної гідратної оболонки. В результаті, в повітряно-сухому монтморилоніті, іони  $\text{Na}^+$  залишаються частково зануреними у псевдогексагональні лунки структури. При цьому в координаційний поліедр катіонів  $\text{Na}^+$  входять три поверхневі атоми кисню і 2-3 молекули води [139].

Переведення  $\text{Na}^+$ -монтморилоніту в гідроксохромову форму шляхом його обробки кислим розчином  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  при  $\text{pH} \leq 3,5$  супроводжується зміщенням базального рефлексу в бік менших величин брегівських кутів  $2\theta$  та зростанням міжплощинної відстані  $d_{001}$  до 14,35 Å (рис. 3.15 характерна октаедрична координація, то отримане значення  $d_{001}$  також вказує на формування при даних умовах двошарової молекулярної структури входження з молекул води навколо міжшарових обмінних катіонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Характерні максимуми в одержаних спектрах повітряно-сухого ГОХ-ММТ [143], щодо відносної інтенсивності та частоти, практично співпадають з положенням аналогічних смуг в

спектрах аквакатіонів  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . Це дає підставу стверджувати, що як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні повітряно-сухого ГОХ-ММТ обмінні катіони  $Cr^{3+}$  оточені октаедром молекул води.

Разом з цим, обробка  $Na^+$ -монтморилоніту розчинами солей  $Cr(III)$ , зокрема  $Cr(NO_3)_3$  зі зростаючою основністю [153, 154], супроводжується подальшим збільшенням міжплощинної відстані  $d_{001}$  до 16,8 Å (рис. 3.16),

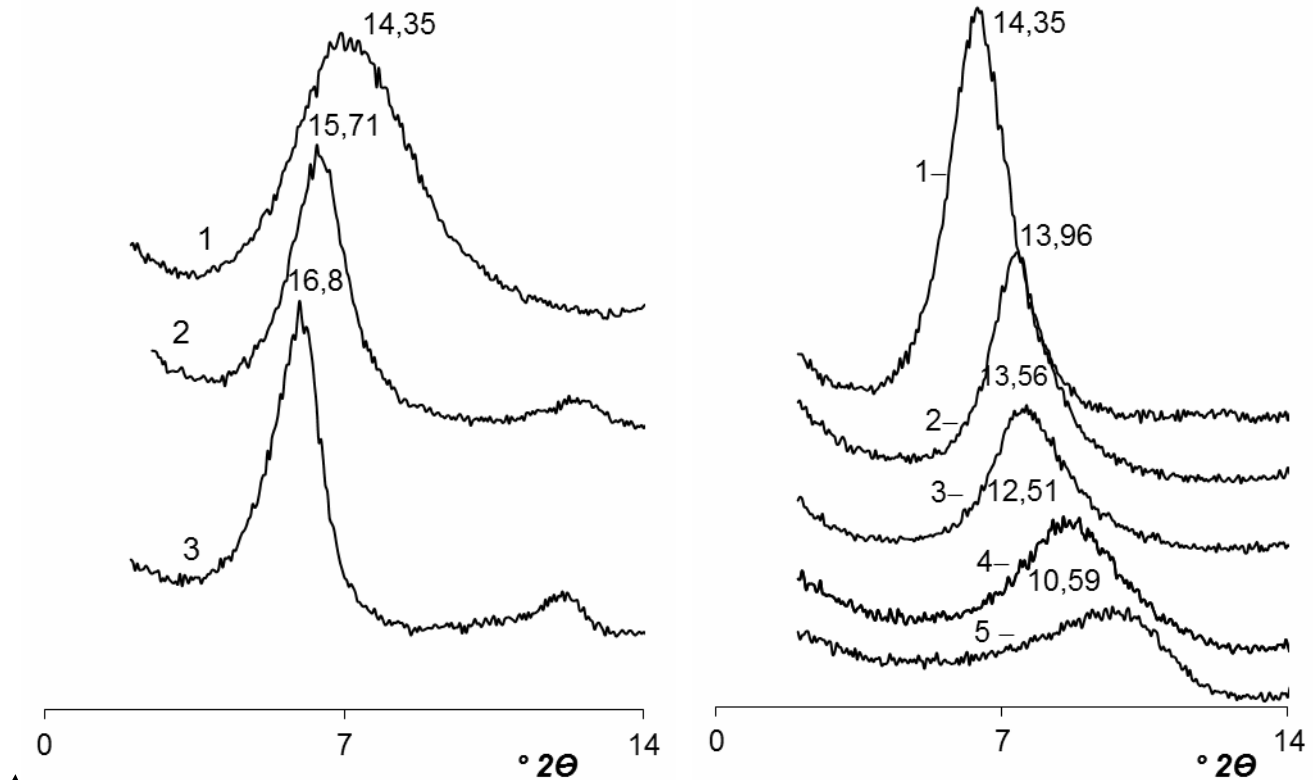


Рисунок 3.16 – Дифрактограма  $Na^+$ -ММТ, модифікованого 0,1М розчином  $Cr(NO_3)_3$  основності: 1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 2,0

Рисунок 3.17 – Дифрактограма ГОХ-ММТ: 1– повітряно-сухий зразок; після термічної обробки при температурі, °С: 2 – 200, 3 – 250, 4 – 300, 5 – 400

що пов'язано з іонообмінною та специфічною адсорбцією гідроксохромових катіонів різного ступеня полімеризації мономерів  $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$  і димерів  $[Cr_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ .

При цьому зміна дифракційної картини зі зростанням основності розчину  $Cr(NO_3)_3$  обумовлена не тільки різницею в розмірі та будові хромових комплексів, але й різною їх орієнтацією в міжшаровому просторі монтморилоніту. Отримана розмитість дифракційних максимумів та практична відсутність значення інтенсивніших піків на спектрах відбиття може свідчити про нерегулярність у взаємному перешаруванні ГОХ–ММТ комплексів з різним  $d_{001}$ . Отже, виміряні відстані  $d_{001}$  необхідно розглядати як усереднені значення.

Найбільш вірогідно, що цей ефект пов'язаний з неоднорідним розподілом зарядів в шарах черкаського монтморилоніту. Як відомо [143],

ця особливість характерна також для монтморилонітів інших родовищ. Можливо, що така структурна та електрична гетерогенність гідроксохромового монтморилоніту викликана наближенням кристалічної решітки до найбільш ефективної компенсації заряду силікатних шарів.

Аналіз змін профілів рефлексів 00ℓ стосовно всіх досліджених катіонзаміщених зразків в процесі їх термічної дегідратації (рис. 3.17) призводить до невпорядкованого перешарування фаз з одним чи двома шарами води. Для базальних відображень 00ℓ характерна чітко виражена асиметрія, що проявляється в присутності шлейфів зі сторони малих кутів. Це, ймовірно, пов'язано з нерівномірним видаленням молекул води з міжплощинного простору, в результаті чого виникають неоднакові за висотою міжшарові проміжки.

Враховуючи те, що аква- та гідроксокатіони  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ ,  $[Cr_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$  в октаедричному полі лігандів мають високу термодинамічну стабільність [143, 178, 179], можна очікувати різкої зміни їх оточення в міжплощинному просторі при дегідратації ГОХ-ММТ. Про це свідчать результати термічної обробки монтморилоніту, насиченого такими катіонами. Дійсно, аналіз порівняння рентгенограм препаратів, що пройшли термічну обробку при 250-400 °С свідчить, що максимальну термічну стабільність має ГОХ-форма монтморилоніту (рис. 3.17, 3.18) [165].

Якщо у  $Ca^{2+}$  або  $Na^+$ -форм, значна частина води видаляється після 3 год. обробки вже при 200 °С (рис. 3.18, 3.19), то для гідроксохромової форми монтморилоніту при цьому зберігається практично двошарове заповнення міжплощинного простору молекулами води зі зменшенням величини  $d_{001}$  з 14,35 для повітряно-сухої форми до 13,96 Å для зразків, що прогріті при 200 °С протягом 3 год. (рис. 3.18, 3.20). Подальше підвищення температури до 250 °С призводить до послідовного утворення проміжних одно-двошарових та одношарових

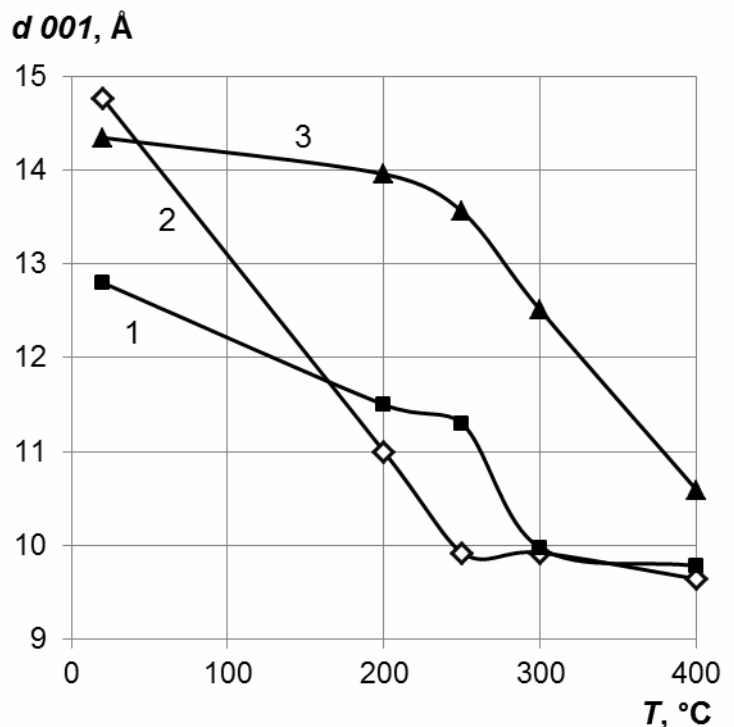


Рисунок 3.18 – Залежність  $d_{001}$  від температури обробки монтморилоніту:  
1 –  $Na^+$ -форма, 2 – природний,  
3 – ГОХ-ММТ

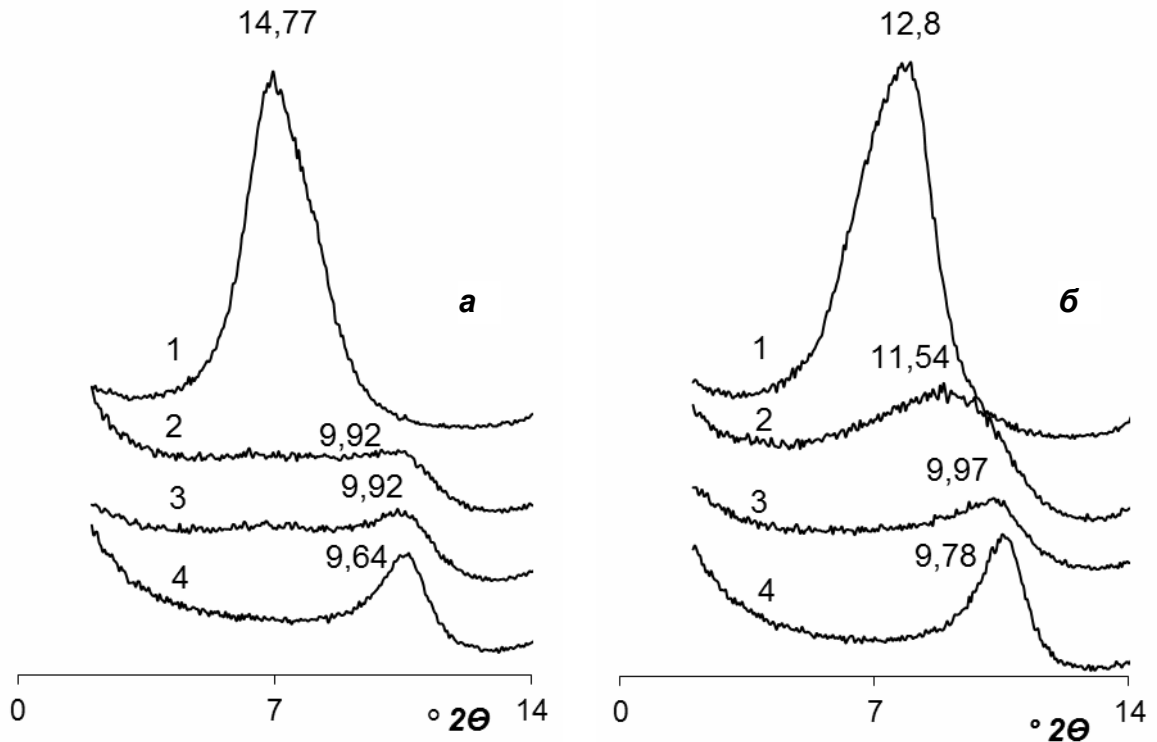


Рисунок 3.19 – Дифрактограма  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -монтморилоніту (а) і  $\text{Na}^+$ -монтморилоніту (б):

1 – повітряно-сухого; після термічної обробки при температурі,  $^\circ\text{C}$ :

2 – 250, 3 – 300, 4 – 400

водних комплексів ГОХ-ММТ з  $d_{001}=13,56$  і  $12,75 \text{ \AA}$  при термообробці протягом 3 і 7 год. відповідно (рис. 3.20).

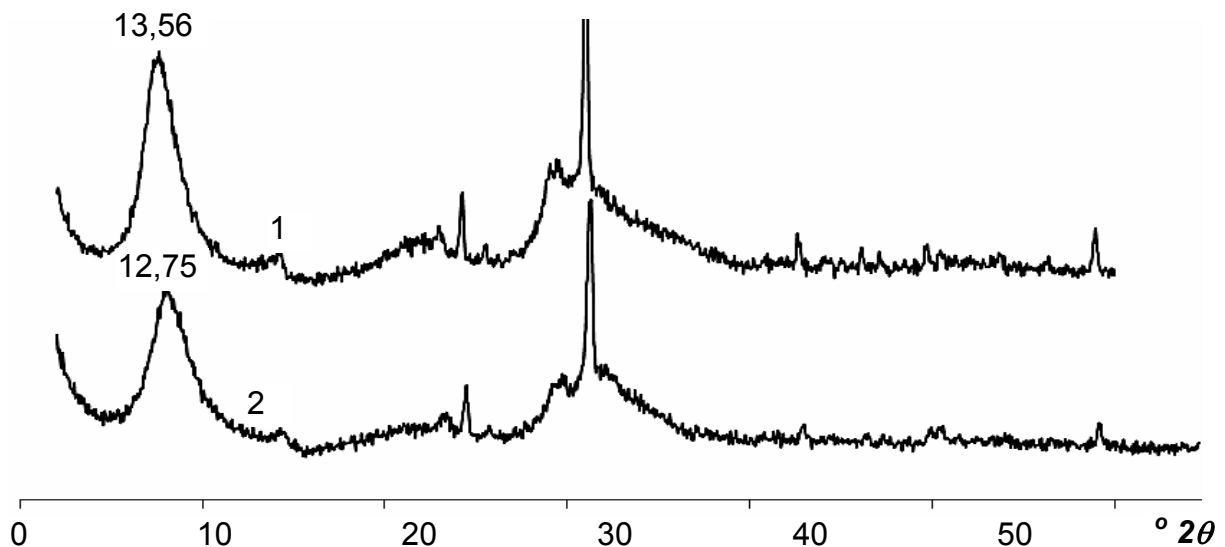


Рисунок 3.20 – Дифрактограма ГОХ-ММТ після термічної обробки при температурі  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тривалість обробки: 3 год. (1), 7 год. (2)

Тільки при  $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  утворюються структури, в яких формально спостерігається заповнення водою менш ніж одного шару. В подібних

структурах (рис. 3.17, крива 4) має місце, ймовірно, чергування одношарових водномонтморилонітових комплексів ( $d_{001} \approx 12,51 \text{ \AA}$ ) з слоюподібними шарами з  $d_{001} = 9,6 \text{ \AA}$ . Подібне чергування шарів з різними міжплощинними проміжками, що характеризується тим чи іншим ступенем порядку, ймовірно, і призводить до відсутності на рентгенограмах чисельної серії базальних рефлексів, їх слабкої інтенсивності та значної розмитості.

Найбільш вагомим результатом одночасного входження різних за розміром мономерних та полімерних гідроксохромових катіонів у міжпакетному просторі монтморилоніту є турбостратність його структури під час термообробки та послаблення зв'язків між його суміжними силікатними шарами, а також збереження міжшаровими комплексними іонами хрому здатності до координації органічних лігандів навіть після значної термообробки [165-167]. Це підтверджується різким зростанням доступної поверхні монтморилоніту від 60 до 160-280 м<sup>2</sup>/г [153, 154], а також тим, що зразки ГОХ-ММТ, які прогріті до 300 °С й вище, набухають подібно  $Na^+$ - і  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -формам монтморилоніту в етиленгліколі (табл. 3.6). В цілому, це свідчить про зростання хімічної спорідненості та можливості наступного модифікування такого монтморилоніту як аніонними, так і неіоногенними лігандвмісними органічними сполуками, зокрема барвниками, ПАР тощо.

Таблиця 3.6 – Величина базальної міжплощинної відстані  $d_{001}$ ,  $\text{\AA}$ , для різних форм монтморилоніту

Фізичний стан монтморилоніту	Форма монтморилоніту		
	$Ca^{2+}/Mg^{2+}$	$Na^+$	$Cr^{3+}$
повітряно-сухий	14,77	12,8	14,35
оброблений етиленгліколем	17,03	17,10	17,25
прогрітий до 300 °С та оброблений етиленгліколем	17,10	17,10	16,96

Таким чином, шляхом модифікації високодисперсних мінералів можливо цілеспрямовано регулювати їх дисперсність і знак заряду поверхні частинок в дисперсіях алюмосилікатів відповідно до вимог, які обумовлені станом шкіряного напівфабрикату, його структурними і зарядними характеристиками та метою технологічних процесів. Для процесів рідинного оздоблення запропоновано отримання агрегативно стійких аніонних мінеральних дисперсій шляхом впливу лужних пептизаторів для підвищення дисперсності частинок мінералу та вирівнювання його поверхневого електричного заряду мінералів.

Механізм дії лужних пептизаторів полягає в іонному обміні  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  на  $Na^+$ -іони, який сприяє структуроутворенню дисперсій, а

адсорбція аніонів карбонату і фосфатів на позитивно заряджених ребрах кристалів та дисоціація поверхневих груп обумовлюють пептизацію дисперсії. Встановлено, що найбільшу диспергуючу дію виявляє пірофосфат натрію, особливо, по відношенню до мінералів з недосконалою кристалічною структурою. Високою дисперсністю характеризується черкаський монтморилоніт, розмір частинок якого в модифікованих суспензіях становить 53,8 нм, що обумовлює перспективність його використання для процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Досліджено вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr(III) на структурні та електроповерхневі властивості його дисперсій та встановлено механізм гідроксохромовання поверхні мінералу. Доведено, що перезарядка поверхні монтморилоніту обумовлена гідроксо-комплексними іонами хрому, які мають високу поляризованість і адсорбційну здатність. З підвищенням рівня основності розчинів хромових сполук адсорбція поліядерних комплексів хрому на монтморилоніті перевищує в 2-5 разів ємність катіонного обміну мінералу. Розрахунковим методом на поверхні частинок монтморилоніту виявлено заряд 41,2-164,8  $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ , який виникає в результаті надеквівалентної адсорбції полікатионів хрому.

Встановлено, що модифікування монтморилоніту сполуками Cr(III) супроводжується розширенням кристалічної решітки вздовж с-осі в результаті утворення міжшарових аква- та гідроксохромових комплексів октаедричної будови з базальною міжплощинною відстанню  $d_{001}$  від 14,35 до 16,8 Å. Також порівняно з  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -формами, гідроксохромова форма монтморилоніту характеризується підвищеною термічною стійкістю.

В останні роки проводяться наукові й технологічні дослідження в напрямку заміни основних сполук хрому на більш екологічно безпечні. В цьому відношенні перспективним є розробка і використання матеріалів, що поєднують властивості структуруючих і наповнюючих агентів [12, 14, 180-182].

З цією метою досліджено процес формування шкіряного напівфабрикату при його дубленні з використанням модифікованого основним сульфатом хрому монтморилоніту і основного сульфату хрому. Пікельований напівфабрикат виростка (голина), отриманий за технологією [164], оброблявся по 4 варіантам (табл. 3.7). Дублення голини проводили основним сульфатом хрому з додаванням гідрофілізованого і модифікованого основним сульфатом хрому монтморилоніту при ЖК 0,8. Перед дубленням голина піддавалась обробці розчином, % маси голини: хлорид натрію – 6, мурашина кислота

– 0,2, тривалість 10 хв. Контрольним був варіант 4к з витратою 2 % оксиду хрому (III) [164]. Після дублення відбирались по два зразки від кожної групи для визначення гідротермічної стійкості. Технологічні розчини після дублення аналізувались на залишкову концентрацію оксиду хрому (III) і визначали *pH*.

Таблиця 3.7 – Варіанти дублення голини

Варіант	$Cr_2O_3$ , % маси голини		ММ, % маси голини	<i>pH</i> через 12 год. дублення	Підвищення основності				<i>pH</i> в кінці жирування
	в ОСХ	в ММ			$Na_2CO_3$ , %	<i>pH</i> через 40 хв.	$Na_2CO_3$ , %	<i>pH</i> через 2 год.	
1	0,9	0,1	1	3,6	0,2	3,9	0,2	4,2	5,4
2	0,8	0,2	2	3,6	0,2	4,0	0,2	4,2	5,4
3	0,7	0,3	3	3,8	0,2	4,1	0,2	4,2	5,4
4к	2,0	0	0	2,8	0,3	3,8	0,3	4,2	5,4

Після пролежування дублених зразків протягом 24 год., їх нейтралізували з витратою бікарбонату і формиату натрію відповідно 0,8 і 0,5 %, виконували жирування з витратою 6 % віджатої маси препарату «Provel BA» в розрахунку на технічний продукт фірми «Zschimmer & Schwarz» (Німеччина). Значення *pH* жирувального розчину коригували оцтовою кислотою. Зразки дослідних варіантів обробки були слизькі й пластичні, а контрольного – темніші й шершаві з лицьового боку.

Отримані зразки після промивання і віджимання висушували у вільному стані при температурі 20-23 °С, зволожували до 30-32 %, розминали витягуванням, досушували у вільному стані до вологості 14-16 %, прогладжували утюгом температури 70-80 °С. При цьому, зразки дослідних варіантів мали гладку і світлішу лицьову поверхню, вони хорошо витягувались. Контрольні зразки трудніше піддавались розгладжуванню і вирівнюванню, вони відрізнялись від дослідних більшою усадкою.

Стабілізація та формування структури колагену дерми на стадії дублення в значній мірі визначається хімічним складом використовуваних функціональних систем [11]. При цьому суттєво змінюється як хімічний склад, так і фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. Це, зокрема, підтверджено використанням суміші модифікованого гідроксосульфатохромовими комплексами монтморилоніту і основного сульфату хрому.

Як показують отримані результати (табл. 3.8) збільшення вмісту модифікованого ОСХ монтморилоніту в шкіряному напівфабрикаті

супроводжується екстремальною залежністю вмісту оксиду хрому (III) в його структурі, що свідчить про ефективний вплив ММТ на взаємодію хромових комплексів з активними групами макромолекул колагену. Цей ефект можна пояснити структуруючо-пластифікуючою дією гідрофільного алюмосилікату на доступність іонізованих карбоксильних груп колагену до взаємодії з ГСХК, вміст яких в дубильній системі зменшується. При цьому гідроксильні групи монтморилоніту, що знаходяться у внутрішній сфері ГСХК, витісняються більш активними іонізованими карбоксильними групами колагену. Після досягнення співвідношення  $Cr_2O_3$  : ММТ = 1 : 2 ефективність ГСХК в системі різко зменшується. При цьому зі збільшенням вмісту мінеральних речовин в структурі напівфабрикату спостерігається зменшення в ньому білкової речовини. Перевагою розробленої технології перед контрольною є суттєве зменшення вмісту оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

Таблиця 3.8 –Хімічний склад зразків хромбентонітного дублення

Показник	Варіант			
	1	2	3	4к
Вміст в шкірі, %, вологи	14,66	13,73	13,42	13,94
оксиду хрому*	2,13	2,54	2,38	4,32
мінеральних речовин*	5,57	6,77	7,88	5,72
речовин, що екстрагуються органічними розчинниками*	6,63	6,52	6,34	6,78
білкової речовини	85,9	84,9	83,7	86,3
Вміст $Cr_2O_3$ у відпрацьованому розчині, г/л	2,04	1,42	1,53	6,52

Примітка. Позначені показники \* розраховані на абсолютно суху масу речовини

Слід відзначити ефективне використання сумісно модифікованого ГСХК монтморилоніту і ОСХ для структурування і стабілізації колагену дерми порівняно з типовим використанням сполук хрому. Навіть при зменшенні у два рази витрат дубильних речовин у першому випадку спостерігаються досить високі значення гідротермічної стійкості напівфабрикату, що досягає 94 °С у дубильній системі другого варіанту обробки напівфабрикату (табл. 3.9).

Дослідження фізико-механічних властивостей напівфабрикату, отриманого за розробленими технологіями, указують на досягнення екстремальних значень показниками межі міцності напівфабрикату і його лицьового шару, які є вищими відповідно на 16 і 31 рази порівняно з контрольним варіантом, в той час як деформаційні характеристики досліджених зразків мають менші значення. При чому зі збільшенням

вмісту модифікованого монтморилоніту вони зростають. Це пояснюється меншою усадкою завдяки пластифікуючого впливу модифікованого монтморилоніту.

Таблиця 3.9 – Фізико-хімічні властивості зразків хромбентонітного дублення

Показник	Варіант			
	1	2	3	4к
Гідротермічна стійкість, °С	92,0	94,0	88,0	100,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	24,0	29,0	27,0	25,0
Міцність лицьового шару, МПа	16,0	21,0	19,0	16,0
Видовження при навантаженні 9,8 МПа, %	18,0	24,0	26,0	29,0
Відносне видовження при розриві, %	44,0	52,0	54,0	58,0
Відносне залишкове видовження, %	11,5	12,0	11,0	14,0
Відносне пружне видовження, %	32,5	41,0	43,0	44,0
Умовна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,638	0,627	0,610	0,685
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г ГР	215,0	218,0	226,0	194,0
Вихід площі, %	102,0	105,2	103,1	100,0

Глибина дифузії мікрочастинок модифікованого монтморилоніту в міжмікрофібрилярні проміжки сприяє ефективному розділенню колагенової структури та її збереженню після видалення вологи, що супроводжується збільшенням об'ємного виходу напівфабрикату і досягненням екстремального значення площі. Цей ефект пояснюється структурними особливостями колагену дерми, пов'язаними з кутом нахилу пучків волокон до поверхні шкіри.

Таким чином, використання модифікованого гідрокосульфатохромовими комплексами бентоніту дає можливість ефективно впливати на взаємодію сполук хрому з функціональними групами колагену завдяки його реакційно-пластифікуючій дії. Спільне використання модифікованого гідрокосульфатохромовими комплексами бентоніту і основного сульфату хрому забезпечило отримання напівфабрикату хромового дублення зі зменшеним вмістом в 1,7-2,0 рази оксиду хрому (III) при зменшенні витрат у два рази хромового дубителя. Отриманий шкіряний напівфабрикат за комплексом основних фізико-механічних характеристик переважає контрольні зразки. Розроблену технологію можна віднести до екологічно ефективніших завдяки зменшенню в 3,2-4,6 раз оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

#### 4 ЕКОЛОГІЧНО ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІР

Виробництво натуральної шкіри, конкурентоспроможної на вітчизняному та світовому ринках вимагає дотримання жорстких умов до проведення технологічних обробок з використанням ефективних матеріалів. Враховуючи те, що сучасне шкіряне виробництво використовує хімічні матеріали, переважно, закордонних компаній «BASF» (Швейцарія), «Clariant» (Польща), «Trumpler» (Німеччина) тощо, доцільним та актуальним є питання розробки і отримання вітчизняних матеріалів з ефективними технологічними властивостями та скорочення долі імпортованих сполук. В основі розробки і застосування нових ефективних матеріалів суттєву роль мають доступність вітчизняної сировинної бази, простота її використання чи обробки та оптимальна вартість. Рішенням даної проблеми може стати застосування для синтезу поліфункціональних матеріалів природних високодисперсних мінералів та їх модифікованих форм.

Практичний досвід роботи, аналіз науково-технічної і патентної літератури вказують на актуальність розробки поліфункціональних матеріалів. Саме комплексний вплив нових активних сполук на різні структурні рівні колагену дерми з урахуванням різнофункціональних груп біополімеру для потенціальних взаємодій дозволить цілеспрямовано регулювати формування структури дерми і створювати шкіряні матеріали з необхідними функціональними властивостями щодо їх цільового призначення.

Дублення і наповнювання є одними з важливих фізико-хімічних процесів шкіряного виробництва на яких формується об'єм структури напівфабрикату. Найпоширеніший спосіб дублення у виробництві шкір для верху взуття, в тому числі, еластичних і гідрофобних, передбачає використання сполук хрому, що обумовлює відповідний заряд поверхні структурних елементів дерми та їх розмір з урахуванням об'ємів доступних пор.

Основним призначенням наповнювання є вирівнювання товщини і щільності шкіряного напівфабрикату, підвищення стійкості до зовнішніх впливів, надання йому необхідних фізико-хімічних і механічних властивостей – пружності, еластичності, а також забезпечення підготовки до покривного фарбування – надання матеріалу необхідної гідрофільності та всмоктувальної здатності, збільшення виходу його площі й підвищення гігієнічних властивостей [11, 183, 184]. Наповнювачі мають бути агрегативно стійкими, добре

дифундувати та рівномірно розподілятися між доступними структурними елементами дерми, екранувати їх, взаємодіяти з активними центрами колагену для фіксації та формування, в цілому, об'єму шкіряного матеріалу.

Для забезпечення ефективного формування структури і об'єму шкіри на технологічних стадіях рідинного оздоблення матеріали мають характеризуватись аніонним зарядом поверхні певного рівня, а дисперсії – вміщувати різнорозмірні частинки з урахуванням проміжків між доступними мікро- та макроструктурними елементами колагену дерми для забезпечення ефективної дифузії і взаємодії з нею. При виборі та розробці хімічних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату слід враховувати, що на даній стадії обробки дерма колагену вже видозмінена як за структурними, так і за зарядними характеристиками.

Аналіз ринку сучасних матеріалів для додублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату включає широкий спектр рослинних, полімерних та мінеральних сполук [164]. Комплексне використання таких речовин спрямоване на досягнення високосформованої структури дерми, в тому числі, в умовах переробки низькосортної сировини. Одними з найважливіших матеріалів, що використовуються на стадії додублювання напівфабрикату хромового дублення, були і залишаються рослинні дубителі. Але імпортує їх виробництво та висока вартість обумовлюють розробку синтетичних сполук і природних матеріалів для додублювання напівфабрикату. Серед напрямків вирішення вищезгаданої проблеми було створення модифікованих природних матеріалів на основі лігносульфонатів (ЛСН) – побічних продуктів переробки деревини, враховуючи присутність в них дубильних речовин [72, 75, 185].

Досить ефективними модифікованими природними матеріалами виявились аніонні та катіонні форми монтморилоніту, які дозволяють зменшити витрати сполук хрому (III) при дубленні, суміщувати процеси додублювання–наповнювання, наповнювання–емульсійного жирування, гідрофобізації та фарбування. Такі поліфункціональні та полідисперсні сполуки сумісні з колагеном дерми та іншими хімічними реагентами, сприяють кращому використанню матеріальних ресурсів при зменшенні витрат шкіряної сировини, хімічних матеріалів, підвищенню якості готових шкір та зменшенню екологічного навантаження на зовнішнє середовище.

#### 4.1 Обґрунтування вибору високодисперсних мінералів для ефективного формування структури колагену дерми

В основі успішного застосування високодисперсних мінералів у виробництві шкіри та якісного формування структури колагену дерми лежать специфічні колоїдно-хімічні властивості мінералів. Полідисперсність<sup>4</sup> високодисперсних мінералів, анізотропія форми, діелектрична природа їх частинок, реакційна здатність та висока питома поверхня дозволяють в широкому аспекті одночасно впливати на різні структурні рівні колагену та взаємодію з різнофункціональними групами біополімеру. До того ж широкий спектр колоїдно-хімічних властивостей мінералів створює перспективи для їх модифікації та міцної фіксації багатозарядних аніонів, гідроксокомплексних катіонів, ПАР, барвників, чим відкривають можливості для розробки ряду сучасних матеріалів вітчизняного виробництва (наповнювачів шкіряного напівфабрикату, пігментних концентратів тощо) та створення технологій на їх основі. Ефективне застосування й прогнозування властивостей мінералів пояснюється їх кристало-хімічною будовою і фізико-хімічними властивостями мінеральних дисперсій.

Високодисперсні мінерали відносяться до групи шаруватих водних силікатів та характеризуються високою гідрофільністю, здатністю до сорбції, іонного обміну, тиксотропного гелеутворення. Завдяки таким особливостям їх широко застосовують у легкій, хімічній, фармацевтичній, текстильній, паперовій промисловості, в нафтогазодобуванні, геологічній розвідці тощо [139, 186]. Високодисперсні мінерали в своєму складі, крім оксидів алюмінію і кремнію можуть містити оксиди інших металів (табл. 4.1). Природні алюмосилікати характеризуються розміром частинок до 10 мкм і питомою поверхнею – 20-800 м<sup>2</sup>/г [175].

Таблиця 4.1 – Алюмосилікатні матеріали

Високодисперсний мінерал		ГОСТ	Загальна структурна формула
природний	основний		
Глина бентонітова	монтморилоніт	28177-89	$(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$
– палигорськітова	палигорськіт	25795-83	$(OH)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$
– каолінова	каолініт	21286-82	$(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$
Гідрослюда	іліт	9169-75	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$
Суміш ПММТ	Монтморилоніт + палигорськіт	—	—

<sup>4</sup> В тому числі й нанорівень.

Відповідно до класифікаційної схеми Номенклатурного Комітету Міжнародної комісії з глин (AIPEA) [187], високодисперсні мінерали поділяють на чотири основні кристало-хімічні типи – три шаруваті й один шарувато-стрічковий (табл. 4.2). За характером основного структурного пакету, класифікація розрізняє 3 типи силікатів: з двошаровим, тришаровим, тришаровим плюс одношаровим пакетами.

Таблиця 4.2 – Класифікація шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів [187]

Тип структури	Група (X – заряд шару)	Підгрупа	Основні представники
1:1	Каолініт – серпентин X ~ 0	Каолініти (діоктаедричні)	Каолініт, галуазит
		Серпентини (триоктаедричні)	Хризотил, лизардіт, антигоріт
2:1	Пірофіліт – тальк (X ~ 0)	Пірофіліти (діоктаедричні)	Пірофіліт
		Тальки (триоктаедричні)	Тальк
	Смектит або монтморилоніт – сапоніт (X ~ 0,5-1,0)	Діоктаедричні смектити або монтморилоніти	Монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт
		Триоктаедричні смектити або сапоніти	Сапоніт, гекторіт, сауконіт
	Вермикуліт (X ~ 1-1,5)	Діоктаедричні вермикуліти	Діоктаедричний вермикуліт
		Триоктаедричні вермикуліти	Триоктаедричний вермикуліт
	Слюда (X~2)	Діоктаедричні слюди	Мусковіт, парагоніт
		Триоктаедричні слюди	Біотіт, флогопіт
Крихка слюда (X ~ 4)	Діоктаедричні крихкі слюди	Маргаріт	
	Триоктаедричні крихкі слюди	Сібєртіт, ксантофіліт, брандізіт, клінтоніт	
2:1:1	Хлорит (X – різний)	Діоктаедричні хлорити	Донбасіт
		Триоктаедричні хлорити	Пенін, шамозіт, клінохлор, прохлоріт
Шарувато-стрічковий *	Палигорськіт – сепіоліт (X ~ 0,15)	Зі стрічками з подвійних ланцюгів	Палигорськіт (атапульгіт)
		Зі стрічками з потрійних ланцюгів	Сепіоліт

\* – такий тип структури введено в класифікацію додатково

Шаруваті структури різняться кількістю тетраедричних та октаедричних сіток в шарі: 1:1, 2:1, 2:1:1. За сучасними уявленнями [175,

188-190], структурну основу високодисперсних мінералів утворюють тетраедричні кремнекисневі та октаедричні алюмокиснево-гідроксильні сітки, які необмежено розвинені в площині.

Центральне положення в тетраедрі займають атоми  $Si^{4+}$ , іноді ці атоми частково заміщаються  $Al^{3+}$  чи  $Fe^{3+}$ . У центрі октаедрів можуть розташовуватися ізоморфно заміщені атоми  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Li^{+}$  тощо. Тетраедричні й октаедричні сітки при з'єднанні між собою, утворюють різні структурні шари для окремих високодисперсних мінералів, а декілька структурних шарів утворюють пакети.

Каолініт характеризується низькою дисперсністю частинок та невеликою обмінною здатністю та гідрофільністю, і відповідно до виробництва шкіри та формування її структури можна передбачити їх дифузю тільки в крупнопористу структуру дерми і невисокий сорбційний ефект.

На відміну від каолініту, монтморилоніт має структурний шар (тип 2:1), який складається з двох тетраедричних сіток та розташованої між ними однієї октаедричної сітки. Всі вершини тетраедрів звернені до центру структурного шару й утворюють з гідроксилами октаедричної сітки єдиний шар, в якому в вершинах, що є спільними для тетраедричних і октаедричних сіток, розташовуються атоми кисню, а в вершинах октаедрів, що не зв'язані з тетраедрами, – гідроксили. В структурі пакетів монтморилоніту киснева поверхня одного шару контактує та взаємодіє з аналогічною кисневою поверхнею сусіднього шару за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил, внаслідок чого зв'язок між шарами слабкий. Молекули води та інших полярних рідин можуть вільно проникати між структурними шарами і збільшувати відстань між ними. Залежно від кількості води і концентрації обмінних катіонів, що перебувають в міжшаруватому просторі, основна базальна відстань між шарами в решітці монтморилоніту по осі *c* при сильному водонасиченні [177, 191] може змінюватися від 0,96 нм у сухому стані до 14 нм і більше.

Для кристалічної решітки монтморилоніту характерні ізоморфні заміщення алюмінію в октаедричній сітці на магній, залізо, цинк, літій тощо і можливе часткове заміщення кремнію в тетраедричній сітці на алюміній. В результаті цього в решітці монтморилоніту створюється надлишок негативних зарядів, щільність яких становить в середньому 0,66 елементарного заряду на одну структурну чарунку. Дефіцит позитивних зарядів реалізується обмінними катіонами, що адсорбуються на поверхні й між структурними шарами мінералу. Таким чином, в монтморилоніті, на відміну від каолініту, активними поверхнями є не тільки крайові ділянки, але й поверхні зовнішніх і внутрішніх

базальних площин, що обумовлює велику сумарну активну поверхню (500-800 м<sup>2</sup>/г) [188].

На відміну від монтморилоніту вермикуліт характеризується ближчим до поверхні шару розташуванням негативного заряду і вищою енергією взаємодії обмінних катіонів з елементарними пакетами.

Палигорськіт і сепіоліт характеризуються шарувато-стрічковою структурою, мають здвоєні та строєні кремнекисневі ланцюжки піроксенового типу, в яких два кремнекисневі елемента з'єднуються в стрічки катіонами  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  з октаедричною координацією [186, 190, 192]. Аніони, що формують октаедричну серцевину стрічки, але не пов'язані з тетраедрами, і доповнюють координацію  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ -катіонів до октаедричної, як і в шаруватих силікатах. Зовнішніми вершинами бічних октаедрів цих стрічок є молекули координаційно-зв'язаної води. Товщина стрічки ідентична товщині шару силікатів типу 2 : 1 і становить приблизно 0,92-0,94 нм. Ширина палигорськоїтової стрічки близько 1,2 нм, сепіолітової ~ 1,8 нм.

З критичного аналізу кристалохімічної будови високодисперсних мінералів [143, 193, 194] впливає, що їх поверхня містить активні центри різної природи: атоми кисню та обмінні катіони на базальних гранях частинок, кислотні та основні гідроксильні групи на бічних гранях і ребрах кристалів, координаційно-ненасичені катіони  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  і, можливо  $Si^{4+}$ . На поверхні частинок шаруватих силікатів і на стінках цеолітних каналів структури шарувато-стрічкових силікатів розташовані міцно зв'язані, сильно поляризовані молекули води.

Роль різних активних центрів у визначенні хімії поверхні окремих шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів неоднакова [195-198]. Зокрема, для визначення властивостей зовнішньої поверхні палигорськіту більшу роль відіграють координаційно-ненасичені іони  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  і кислі  $SiOH$ -групи [139]. Якщо для каолініту найбільш активною поверхнею є крайові ділянки кристалів в місцях розривів зв'язків  $Si-O-Si$  і  $HO-Al-OH$  [139, 199, 200], то основними активними центрами шаруватих силікатів поверхні монтморилоніту та вермикуліту є обмінні катіони [139, 201, 202].

Особливості кристало-хімічної будови шаруватих алюмосилікатів характеризуються різною величиною поверхневого заряду шару і доступністю функціональних груп до взаємодії з реагентами. Все це може обумовлювати широку різноманітність фізико-хімічних властивостей окремих представників мінералів, що проявляється в катіонообмінній здатності, питомій поверхні та розмірах частинок глинистих мінералів (табл. 4.3).

На поверхні частинок глинистих мінералів, поряд з обмінними катіонами та кислотними  $-Si-OH$  групами, існують активні центри основного характеру – групи  $Al-OH$ ,  $Mg-OH$ , тому частинки цих мінералів проявляють як катіонообмінні, так і аніонообмінні властивості. Оскільки алюмосилікатний каркас мінералів має переважно аніонну природу, то катіонообмінна здатність мінералів проявляється значно сильніше. В процесі модифікації алюмосилікатних мінералів їх іонно-обмінна здатність має домінуюче значення [139, 175, 186].

**Таблиця 4.3 – Основні фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних мінералів**

Глинистий мінерал	Середній розмір частинок, мкм [139, 187, 203]	Ємність обміну, мг-екв./100г	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г, за адсорбцією		Інтегральна теплота змочування, кал/г	Величина заряду шару од./[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]
			води	метиленового голубого		
Черкаський монтморилоніт	0,05-0,3	72	311	520	24,2	0,35
Асканський монтморилоніт	0,05-0,2	93,5	380	566	19,5	0,27
Черкаська гідрослюда	0,05-0,1	26,7	157	160	14,0	~1
Ковдорський вермикуліт	1,5-2,0	135	471	540	46,3	0,65
Глуховецький каолініт	1,0-1,5	2,5	12	18,0	11,6	0
Черкаський палигорськіт	0,2-0,5	23,5	316	180	37,4	0,15
Суміш ПММТ	0,05-0,2	41,6	298	300	—	—

Основні закономірності іонного обміну в мінералах за даними [139, 193] зводяться до наступного:

– у відсутності хемосорбції чи адсорбції багатозарядних іонів процес відбувається в стехіометричних співвідношеннях і є, в основному, зворотнім. Швидкість іонного обміну є меншою порівняно з фізичною адсорбцією, особливо у випадку обміну в міжшаруватому просторі мінералів, що набухають [175];

– інтенсивність обміну зростає з величиною заряду іонів розчину, їх радіусу і концентрацією в розчині та залежить від співвідношення рідинної і твердої фаз. На відміну від катіонів металів протон виявляє властивості двозарядного чи тризарядного іону. Чим вище заряд іона, тим більша його здатність до заміщення і тим складніше витісняється

ОН<sup>-</sup>-іон. За звичай, при обміні іонів однакового заряду з ростом розміру іона ефективність обміну збільшується [175]. За здатністю до витіснення іонів з твердої фази, іони розчину розташовуються в ліотропному ряді [193]:

для катіонів –  $Fe^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ ;

для аніонів –  $P_2O_7^{4-} > PO_4^{3-} > SiO_3^{2-} > SiO_4^{2-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ ;

– з ростом *pH* розчину катіонний обмін підсилюється, а аніонний – зі зниженням його. При іонному обміні за участю  $H^+$  чи  $OH^-$  *pH* рівноважного розчину змінюється.

Основною причиною наявності катіонообмінної здатності в шаруватих силікатах [139, 175], є гетеровалентний ізоморфізм у їх структурі, найчастіше  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  в тетраедричних і  $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$  в октаедричних сітках. Надлишковий негативний заряд шарів, що виникає у результаті таких ізоморфних заміщень, в цілому, компенсується зовнішньоструктурними обмінними катіонами –  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , які розташовуються, в основному, на базальних площинах кристалів [139, 201, 202].

Іншим джерелом обмінних центрів є слабокислі гідроксильні групи  $Si-OH$  на бічних гранях і ребрах частинок шаруватих силікатів, що виникають у результаті розриву хімічних зв'язків в тетраедричних сітках глинистих кристалів. Їх протони при  $pH > 2-2,5$  можуть обмінюватися на катіони металів. Кількість останніх, на відміну від катіонів-компенсаторів гетеровалентних ізоморфних заміщень в структурі залежить від *pH* середовища. Саме завдяки цій властивості обґрунтовано поділ двох типів катіонообмінних центрів шаруватих силікатів. Таким чином, сумарна ємність катіонного обміну  $E_k$  шаруватих силікатів складається з двох складових, які обумовлені ізоморфними заміщеннями в структурі та участю в обміні  $SiOH$ -груп бічних граней частинок.

Для монтморилоніту ізоморфні заміщення складають 80 % всієї ємності катіонного обміну [175], а решта ємності обумовлена розривом зв'язків і наявністю кислих –  $SiOH$ -груп на бічних гранях кристалів. На відміну від монтморилоніту вермикуліт характеризується більшими розмірами частинок і тому кількість – $SiOH$ -груп на його зовнішній поверхні є меншою.

Роль дисоціації поверхневих гідроксильних груп у катіонообмінній здатності зростає при переході до гідрослюди, палигорськіту та каолініту. У випадку гідрослюди [139], обмінними іонами можуть бути катіони тільки розташовані на зовнішній поверхні, що становлять незначну частину загальної кількості катіонів, які компенсуються.

Мінерали каолініту і гідрослюди характеризуються наявністю тільки зовнішньої адсорбуючої поверхні, а їх пористість обумовлена щілинами між контактуючими частинками. Величина питомої поверхні шаруватих алюмосилікатів з твердим структурним каркасом, в основному, визначається розміром частинок.

Питома поверхня палигорськіту і сепіоліту визначається, з одного боку, цеолітними каналами в структурі з розмірами  $3,7 \times 6,4 \text{ \AA}$  і  $5,6 \times 11 \text{ \AA}$  відповідно (первинні пори), а з іншого – пористим простором пачок, в які агрегуються гільчасті чи волокноподібні частинки мінералів (вторинна пори). Цеолітні канали палигорськіту і сепіоліту доступні для молекул води, аміаку, метанолу, метиламіну, азоту. На відміну від монтморилоніту та вермикуліту питома поверхня й об'єм вторинних пор шарувато-стрічкових мінералів досить великі, що й обумовлює їх високу адсорбційну ємність щодо вуглеводнів.

Міжшаровий простір мінералів групи монтморилоніту та вермикуліту (сметити) здатний змінювати розміри уздовж осі *c* в широких межах. Крім того, дифракційні дослідження черкаської гідрослюди та монтморилоніту [139] свідчать про глибоку недосконалість їх кристалічної структури, високу невпорядкованість у взаємному розташуванні шарів, а також високу дисперсність кристалів.

У монтморилоніту через слабку взаємодію суміжних шарів, міжшаруватий простір легко доступний для полярних речовин – води, спиртів, кетонів, амінів, амідів, нітрילів тощо, полімерів, білків, ПАР тощо. При адсорбції ПАР полярних речовин міжшарові відстані структурного каркасу мінералів групи монтморилоніту збільшуються на 0,3-1,5 нм. При намочуванні  $\text{Na}^+$ - чи  $\text{Li}^+$ -монтморилонітів відбувається самодиспергування до елементарних пакетів товщиною 0,94 нм. Відстані між пакетами залежно від концентрації дисперсії можуть змінюватися від 3 до 14 нм [177, 191]. Це означає, що практично вся внутрішня поверхня мінералу стає фактично зовнішньою поверхнею, легко доступною для адсорбції з водних розчинів молекул та іонів.

Отже, міжшаровий простір цих мінералів можна розглядати як пластинчасті мікропори, розміри яких змінюються в процесі адсорбції, причому об'єм цих мікропор значно перевершує об'єм перехідних пор, утворених щілинами між контактуючими частками.

Відповідно до технологічних вимог, щодо матеріалів виробництва шкіри більш доцільним є застосування мінералів, які характеризуються максимальною ємністю обміну, високою дисперсністю та питомою поверхнею, а також помірною гідрофільністю.

Як свідчить наведений аналіз, цим вимогам в більшій мірі задовольняє монтморилоніт і в меншій – палигорськіт, гідрослюда,

суміш монтморилоніту та палигорськіту, каолінит, вермікуліт. Незважаючи на високий заряд останнього та максимальну обмінну ємність, вермікуліт не має високої дисперсності кристалів, що обмежує його практичну цінність для шкіри. Досконалий за структурою глуховецький каолінит характеризується низькою ємністю обміну та питомою поверхнею. Отже, монтморилоніт поєднує в собі максимальні сорбційні, іонообмінні, гідрофільні властивості та високу дисперсність кристалів анізометричної форми частинок і має здатністю до міжкристалічного набухання та довільного диспергування. Такі властивості можуть мати дуже ефективну роль в об'ємному формуванні колагенової структури шкіряного напівфабрикату шляхом адсорбції та взаємодії з колагеном дерми з подальшим екрануванням структурних елементів дерми, підвищенням їх рухливості та усуненням здатності до склеювання при висушуванні.

Застосування нативних форм високодисперсних мінералів мало перспективне для шкіряного виробництва, оскільки в водних дисперсіях частинки мінералів сильно агреговані, а їх поверхня біфункціональна. Враховуючи широкий діапазон розмірів капілярно-пористої структури дерми та іонізацію окремо взятих функціональних груп колагену в певних межах  $pH$ , можна передбачити ефективну взаємодію та адсорбцію дисперсій глинистих мінералів з певним розподілом частинок мінералів за розмірами в поліпористій структурі дерми.

#### 4.2 Взаємодія алюмосилікатів з колагеном дерми

Взаємодія частинок модифікованого монтморилоніту з колагеном дерми також характеризується утворенням хімічних зв'язків [204, 205], що виникають між колагеном структурними елементами напівфабрикату, в тому числі, після його хромування, та мінералом обробки з участю алюмосилікату. Це доведено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями на моделі колагену – желатині. На основі літературних даних [206-212] проведена ідентифікація смуг поглинання досліджуваних взаємодій. При аналізі ІЧ-спектрів використано відношенням оптичної густини відповідної характеристичної смуги поглинання до оптичної густини смуги внутрішнього стандарту [97]. В досліджуваних системах в якості смуг внутрішнього стандарту обрані смуги 2980 і 1180  $\text{cm}^{-1}$ , які зумовлені валентними коливаннями метиленових груп  $\text{CH}_2$  у низькому та високочастотному діапазонах ІЧ-спектру.

Спектр *Na*-ММТ характеризується інтенсивною смугою в області 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  для кремнекисневих структур і сильними смугами

поглинання в області  $530\text{-}420\text{ см}^{-1}$  (табл. 4.4, рис. 4.1). Смуги в області  $1100\text{-}900\text{ см}^{-1}$  і  $530\text{-}460\text{ см}^{-1}$  відносяться до валентних та деформаційних  $\text{O-Si-O}$  і  $\text{Si-O-Si}$  коливанням тетраедрів кремнійкисневого каркасу. Пік  $1038\text{ см}^{-1}$  відповідає  $\text{Si-O}$  коливанням і вказує на наявність вільних поверхневих гідроксильних груп та характеризує ступінь досконалості кристалічної структури мінералу. Інтенсивний дуплет при  $523$  і  $468\text{ см}^{-1}$  характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніту. Смуга  $916\text{-}878\text{ см}^{-1}$  обумовлена  $\text{Si-O-Si}$  коливанням кілець  $\text{SiO}_4$ -тетраедрів.

Таблиця 4.4 – Характеристичні смуги **Na**-монтморилоніту

Частота, $\text{см}^{-1}$	Група	Частота, $\text{см}^{-1}$	Група
3600-3300	<i>OH</i> вал.	798, 779	<i>Si-O-Si</i> , <i>AlO</i> <sub>4</sub> -тетраедри
1635	<i>H-O-H</i> деф.	694	<i>Al-OH</i> вал.
1100-900 1101 плече, 1038	<i>O-Si-O</i> вал. <i>Si-O</i> -коливання	523-468	<i>O-Si-O</i> деф.
916-878	<i>OH</i> деф. в структурі <i>SiO</i> <sub>4</sub> -тетраедри	424	<i>O-Si-O</i> деф.

$D_i/D_s$

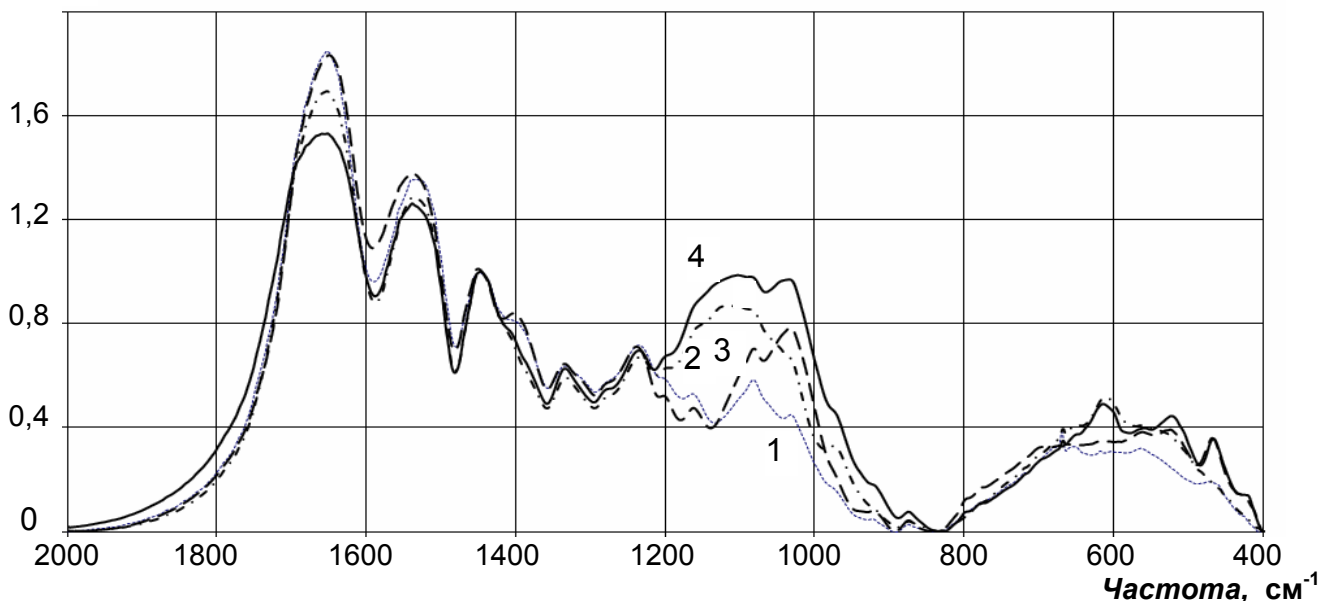


Рисунок 4.1 – Оптична густина смуг поглинання в низькочастотній області зразків

1 – желатину, 2 – хромованого желатину, 3 – желатину з *Na*-ММТ,

4 – хромованого желатину з *Na*-ММТ

Аналіз літературних джерел [213] дозволяє віднести смугу  $800\text{-}780\text{ см}^{-1}$  до коливань  $\text{AlO}_4$ -тетраедрів. Смуга в області  $694\text{ см}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними  $\text{Al}^{3+}$  катіонами. Смуги валентних *OH*-коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються в області  $3650\text{-}3250\text{ см}^{-1}$ . Піки  $3621$  і  $3429$

$\text{cm}^{-1}$  слід віднести до валентних коливань структурних гідроксильних груп  $\text{Al}^{3+}-\text{OH}$ , що вказує на міжшарові обмінні катіони, які з'являються після модифікації монтморилоніту карбонатом натрію. Слабка смуга з частотою коливання  $1635 \text{ cm}^{-1}$  характеризує, ймовірно, деформаційні коливання  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  груп.

Для нативного желатину, найбільш характерне поглинання міститься в інтервалах частот  $3550-3100$  і  $1652-1234 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 4.5). Перша область відповідає валентним коливанням асоційованих  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$  і  $\text{OH}$ -груп. Смуга при  $3311 \text{ cm}^{-1}$ , обумовлена зв'язаними групами  $\text{NH}$ , які приймають участь у створенні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Смуга при  $3076 \text{ cm}^{-1}$  відповідає більш слабким зв'язкам, ніж смуга  $3311 \text{ cm}^{-1}$ . Цю смугу розглядають, як смугу відповідну обертону смуги Амід II.

Таблиця 4.5 – Характеристичні смуги желатину вихідного і хромованого

Желатин		Хромований желатин	
Смуга, $\text{cm}^{-1}$	Група	Смуга, $\text{cm}^{-1}$	Група
3311, 3200-3500	$\text{NH}$ зв., $\text{OH}$	3323, 3200-3500	$\text{NH}$ зв., $\text{OH}$
3076	$\text{NH}$ зв. вал.	3078	$\text{NH}$ зв. вал.
2954	$\text{CH}_2$ вал. ас.	2954	$\text{CH}_2$ вал. ас.
2925	$\text{CH}_2$ вал. ас.	2929	$\text{CH}_2$ вал. ас.
2875-2854	$\text{CH}_2$ вал. сим.	2877	$\text{CH}_2$ вал. сим.
1652	Амід I, $\text{C}=\text{O}$ вал.	1652	Амід I, $\text{C}=\text{O}$ вал.
1539	$\text{NH}_3^+$ , Амід II, $\text{NH}$ деф.	1539	$\text{NH}_3^+$ , Амід II, $\text{NH}$ деф.
1448	$\text{CH}_2$ нож.	1446	$\text{CH}_2$ нож.
1406 плече	$\text{C}=\text{O}$ вал., $\text{COO}^-$	1406 плече	$\text{C}=\text{O}$ вал. ( $\text{COO}^-$ )
1334	Амід III, $\text{CN}$ вал. + $\text{NH}$ деф.	1334	Амід III, $\text{CN}$ вал. + $\text{NH}$ деф.
1234	$\text{CN}$ вал., $\text{NH}$ деф.	1234	$\text{CN}$ вал., $\text{NH}$ деф.
1197 плече	$\text{NH}_3^+$ , $\text{COO}^-$	1195 плече	$\text{NH}_3^+$ , $\text{COO}^-$
1163	$\text{NH}_3^+$ , $\text{COO}^-$	1115	$\text{NH}_3^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{COO}^-$
1082	$\text{CN}$ вал.	1085 плече	$\text{CN}$ вал., $\text{SO}_4^{2-}$
1031	$\text{C}-\text{O}$ вал., $\text{C}=\text{C}$ вал.	1029 плече	$\text{C}-\text{O}$ вал., $\text{C}=\text{C}$ вал.
921	$\text{NH}$ зв.	975	$\text{C}-\text{O}$ вал., $\text{C}=\text{C}$ вал.
875	$\text{NH}_2$	875	$\text{NH}_2$
669, 700-500	Амід V, Амід VI, $\text{NH}$ деф.	611, 700-500	Амід V, Амід VI, $\text{NH}$ деф.

Примітка. Скорочення: вал. – валентні, деф. – деформаційні, зв. – зв'язані, незв. – незв'язані, нож. – ножичні

Смуги при  $2954\text{ см}^{-1}$ ,  $2925\text{ см}^{-1}$ ,  $2875\text{ см}^{-1}$  та  $2854\text{ см}^{-1}$  відносяться до асиметричних та симетричних валентних коливань  $\text{CH}_2$  груп. В області  $1652\text{--}1234\text{ см}^{-1}$  спостерігаються смуги поглинання Амід I, Амід II та Амід III. Ця область пов'язана з поглинанням карбонільних груп  $\text{C}=\text{O}$  і деформаційних коливань  $\text{NH}$ -груп, зокрема аміно-, іміногруп та гуанідинових угруповань. Так, сильна смуга  $1652\text{ см}^{-1}$  обумовлена валентними коливаннями асоційованих карбонільних груп  $\text{C}=\text{O}$  (Амід I), а смуга  $1539\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання  $\text{NH}$ -груп (Амід II) і меншою мірою  $\text{CN}$ -груп. Смуга Амід II дещо слабша від смуг карбонільного поглинання.

В поліпептидах і білках ідентифікація смуг  $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  створює проблеми через перешкоди коливань бокових груп амінокислотних залишків та скелетних коливань вуглецевого ланцюгу. Смуга в області  $1334\text{--}1234\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання  $\text{NH}$ -груп (Амід III). Інтервал  $1197\text{--}1031\text{ см}^{-1}$  поєднує набір смуг: смуга  $1082\text{ см}^{-1}$  і  $1031\text{ см}^{-1}$  характерні для валентних груп  $\text{CN}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  і  $\text{C}=\text{C}$ , а плече  $1197\text{ см}^{-1}$  та смуга  $1163\text{ см}^{-1}$  – вказують на маятникові коливання груп  $\text{NH}_3^+$ . Присутні на спектрах смуги при частотах  $921\text{--}875\text{ см}^{-1}$  характеризують «скелетні» коливання поліпептидів і включають, в основному, непlosкі деформаційні коливання груп  $\text{C}-\text{H}$  і, в меншій мірі, – непlosкі деформаційні коливання  $\text{NH}$ -груп (Амід V). В області  $700\text{--}550\text{ см}^{-1}$  характерні деформаційні коливання зв'язаних  $\text{NH}$ -груп (Амід V та Амід VI), смуга широка та менш інтенсивна.

В результаті взаємодії функціональних груп желатину з активними центрами  $\text{Na}$ -ММТ спостерігаються зміни низькочастотної зони желатину (рис. 4.1, табл. 4.6) в інтервалі частот  $1203\text{--}468\text{ см}^{-1}$ , які характеризують адсорбційні смуги монтморилоніту. Зростання оптичної густини піку при частоті  $1203$ ,  $1082$  та  $1033\text{ см}^{-1}$  обумовлює вплив кремнійкисневих структур, як результат утворення водневих зв'язків  $\text{C}-\text{O}^-$  і  $\text{CH}_2$ -груп білка з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу  $\text{Si}-\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$  і  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{C}$ , на що вказує зменшення інтенсивності піку  $2927\text{ см}^{-1}$  модифікованого монтморилоніту [205].

Зменшення оптичної густини смуг поглинання  $1163$  та  $669\text{ см}^{-1}$ , та збільшення інтенсивності піку  $3321\text{ см}^{-1}$  і зміщення його на  $10\text{ см}^{-1}$ , а також поява піків  $524$  і  $468\text{ см}^{-1}$ , може свідчити про утворення водневих зв'язків типу  $\text{Si}-\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$  з  $\text{NH}$ -групами білка. Участь  $\text{OH}$ -груп  $\text{Na}$ -ММТ в водневому зв'язку призводить до зниження частоти валентних  $\text{OH}$ -коливань в області спектру з  $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  до  $3550\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  в

модифікованому желатині. В області поглинання желатину, після обробки *Na*-ММТ, з появою піку  $1404\text{ см}^{-1}$  можлива взаємодія  $\text{COO}^-$ -іону білка з катіонами поверхні бокових граней мінералу в вигляді координаційних зв'язків [205, 214, 215].

Таблиця 4.6 – Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого желатину

Смуга, $\text{см}^{-1}$	Група	Оптична густина, $D_i/D_s$		
		Ж	Ж+ <i>Na</i> -ММТ	Ж+ <i>Cr</i> + <i>Na</i> -ММТ
3311-3321-3332	<i>NH</i> вал., <i>OH</i> вал.,	1,48	1,54	1,48
3078	<i>NH</i> <sub>2</sub> , <i>NH</i> вал.	0,89	1,0	1,02
2925-2931	<i>CH</i> <sub>2</sub> вал. ас.	1,13	1,07	1,03
1652-1660	<i>C=O</i>	1,85	1,83	1,53
1539	<i>NH</i> <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <i>NH</i> деф.	1,34	1,38	1,26
1406-1404	<i>C=O</i> вал., $\text{COO}^-$	плече	0,84	плече
1334	<i>CN</i> вал. + <i>NH</i> деф.	0,64	0,64	0,62
1234-1240	<i>CN</i> вал., <i>NH</i> деф.	0,72	0,71	0,69
1197-1203-1211	<i>CN</i> вал., <i>C-O</i> , $\text{COO}^-$	плече	0,52	плече
1163-1103	<i>NH</i> <sub>3</sub> <sup>+</sup> , $\text{SO}_4^{2-}$ , <i>Si-O</i>	0,53	0,47	0,99
1082-1087	<i>C-O</i> , <i>CN</i> вал., $\text{SO}_4^{2-}$	0,59	0,7	плече
1031-1035	<i>C-O</i> , <i>Si-OH</i>	0,45	0,78	плече
669-696-615	<i>NH</i> зв., ( <i>Si-O</i> ) <sub>4</sub>	0,39	0,32	0,49
563-559	<i>NH</i> зв.	0,32	0,38	0,39
524-522	<i>O-Si-O</i> деф.	—	0,39	0,44
468-466	<i>O-Si-O</i> деф.	—	0,36	0,36

Враховуючи, що в технологічній практиці гідродисперсії *Na*-ММТ використовуються для обробки та наповнювання попередньо хромованого напівфабрикату, доцільно визначити можливу зміну характеру та механізму взаємодії активних центрів *Na*-ММТ з реакційноздатними центрами колагену, обробленого сполуками хрому (III). Для цього, дослідженням передбачено аналіз характеристичних смуг поглинання не тільки вихідного, але й хромованого желатину після обробки гідродисперсією *Na*-ММТ [204, 205].

Модифікація желатину сполуками хрому (III) обумовлює деякі зміни характеристичних смуг поглинання, що пов'язано з хімічною взаємодією функціональних груп желатину та комплексних сполук основного сульфату хрому. Характеристичні смуги поглинання хромованого желатину представлено в табл. 4.5 і рис. 4.1.

Отримані дані підтверджують результати робіт [12, 45] про фіксацію колагеном сполук хрому (III), яка відбувається в результаті координації іонізованих карбоксилів структури білка у внутрішню сферу катіонів

хромових комплексів та утворення *H*-зв'язків між *OH*-групами хромового комплексу та атомами *O* та *N* полярних груп білкових молекул. При цьому, поряд з реакцією солеутворення між аніоном хромового комплексу  $SO_4^{2-}$  та позитивно зарядженими групами  $NH_3^+$  в структурі колагену відбувається координація білкових карбоксилів. Останні проявляються на ІЧ-спектрах у вигляді зміщення смуг поглинання  $COO^-$ -груп від 1163 до 1115  $cm^{-1}$ , а також смуг валентних  $C=O$  від 921 до 975  $cm^{-1}$  і деформаційних *NH*-коливань від 669 до 611  $cm^{-1}$ . В підтвердження цьому, інтервал 1195-875  $cm^{-1}$  поєднує набір смуг: смуга 1115  $cm^{-1}$  і плече 1085  $cm^{-1}$  характерні для груп  $SO_4^{2-}$ , смуги 1115  $cm^{-1}$  і 1195  $cm^{-1}$  – для карбоксильної групи, а смуга 875  $cm^{-1}$  – вказують на маятникові колювання груп  $NH_2$ . Також в області 655-469  $cm^{-1}$  характерні деформаційні колювання зв'язаних *NH*-груп (Амід V).

Для спектру хромованого желатину після взаємодії з *Na*-ММТ характерні широкі смуги поглинання (рис. 4.1). Зокрема, цікавим є спектральний діапазон 1211-975  $cm^{-1}$ , де проявляються інтенсивні колювання естерної, амонійної та сульфогруп хромованого желатину, а також вільних поверхневих гідроксильних груп *Si-O*-коливань. Це свідчить про участь *OH*-груп в утворенні водневих зв'язків *Si-OH...O-C*. Саме валентні колювання *OH*-групи найбільш чутливі до наявності водневої взаємодії і на відміну від смуг деформаційних коливаний незначною мірою перекриваються смугами поглинання інших коливаний. Незв'язані карбоксильні групи здатні координуватись у внутрішню сферу хромового комплексу, витісняючи звідти сульфогрупи, про що свідчить істотне зростання оптичних густин їх смуг поглинання – широка смуга піку при 1103  $cm^{-1}$ , а також зміщення піку при частоті 3332  $cm^{-1}$  хромованого желатину, після обробки  $Na^+$ -монтморилонітом, на 22  $cm^{-1}$ . Координовані у внутрішню сферу хромових комплексів групи  $C=O$  можуть утворювати координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки з іонами  $Cr^{3+}$ , а вивільнені сульфогрупи – взаємодіяти з водневмісними функціональними групами желатину з утворенням водневих зв'язків. Про це свідчить зменшення інтенсивності частоти колювання  $C=O$ -груп при 1660  $cm^{-1}$ .

На основі аналізу порівняння відносних густин спектрів поглинання (табл. 4.6) в області 2931, 1539 і 700-500  $cm^{-1}$ , найбільш вірогідним, є утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину і *Na*-монтморилоніту типу *Si-O...H-C* з *CH*-групами білка та *Si-O...H-N* з *NH*-групами білка. Збільшення оптичної густини смуг поглинання 524-522  $cm^{-1}$ , а також поява піку 615  $cm^{-1}$ , ймовірно, підтверджує утворення таких зв'язків. Хімічні взаємодії між *Na*-ММТ та

желатином, в тому числі, хромованим, свідчать про потенційно позитивну роль модифікованих форм монтморилоніту в процесах хімічних та структурних перетворень колагену дерми під час процесів рідинного оздоблення, а саме, додублювання–наповнювання.

Отже, застосування пептизованих форм монтморилоніту з ефективними зарядними та структурними властивостями як мінерального наповнювача дозволить впливати на формування структури дерми і цілеспрямовано регулювати властивості шкіряних матеріалів.

Оскільки ЛСН є сильним диспергатором і стабілізатором, його міжшарова сорбція відіграє велику роль в отриманні стійких, максимально диспергованих органо-мінеральних сполук, які можуть використовуватись для додублювально-наповнювальних композицій рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату [216, 217].

Характер взаємодії ЛСН з поверхнею модифікованого монтморилоніту досліджували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Для оцінки структурних та хімічних взаємодій були використані зразки ОСМ та плівки хромованого желатину вихідного та після обробки ОМС в кількості 6 % маси білка, що обумовлено технологічними особливостями застосуванням розробленого ОМС для обробки хромованого напівфабрикату на стадії додублювання–наповнювання.

Аналіз смуг поглинання ОМС, які представлені на рис. 4.2 вказує на наявність вільних поверхневих гідроксильних груп, а пік  $1040\text{ см}^{-1}$  (табл. 4.7) відповідає  $\text{Si-O}$  коливанням, що характеризує ступінь досконалості кристалічної структури мінералу. Цей пік можна віднести і

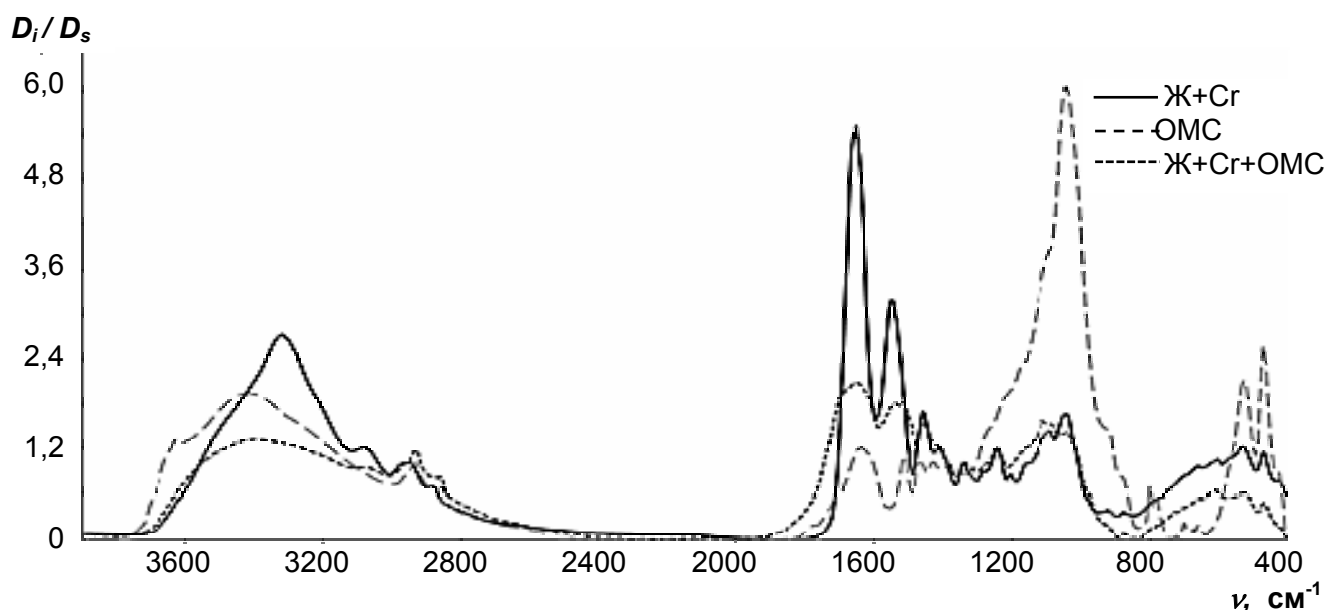


Рисунок 4.2 – Спектри вихідних продуктів і продуктів взаємодії хромованого желатину та органо-мінерального матеріалу

до метоксильної групи лігносульфонату. Інтенсивний дуплет при 523 і 469  $\text{см}^{-1}$  характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніт.

Таблиця 4.7 – Характеристичні смуги ОМС

Смуга, $\text{см}^{-1}$	Група	Смуга, $\text{см}^{-1}$	Група
3622	ОН вал.	1040	O-Si-O, деф., CO, SO
3419	ОН вал.	798-779	AlO <sub>4</sub> -тетраєдрів
2853	CH <sub>2</sub> вал.	779	CH аром. деф.
1636	H-O-H деф., C=O	694	Al-OH вал
1514	C=C аром.	653	ОН вал
1464	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> деф.	523	O-Si-O деф.
1423	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> деф.	469	O-Si-O деф.

Смугу 798-779  $\text{см}^{-1}$  можна віднести до коливань AlO<sub>4</sub>-тетраєдрів. Пік 779  $\text{см}^{-1}$  може характеризувати неплоскі деформаційні коливання ароматичних C-H зв'язків. Смуга в області 694  $\text{см}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними Al<sup>3+</sup> катіонами.

Смуги валентних ОН-коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються при 3600-3300  $\text{см}^{-1}$ . Піки 3622 і 3419  $\text{см}^{-1}$  слід віднести до валентних коливань структурних гідроксильних груп Al<sup>3+</sup>-ОН, що вказує на міжшарові обмінні катіони, які з'являються після модифікації монтморилоніту. Пік 3419  $\text{см}^{-1}$  в спектрі ОМС також характеризує гідрофільні ОН-групи лігносульфонату натрію.

Слабка смуга з частотою коливання 1636  $\text{см}^{-1}$  ймовірно характеризує деформаційні коливання H-O-H груп ОМС і C=O валентних коливань лігносульфонату. Ароматичному скелету лігносульфонату відповідає смуга 1514  $\text{см}^{-1}$ , а смуги 1464-1423  $\text{см}^{-1}$  – асиметричним деформаційним коливанням метильних та метиленових груп.

В результаті взаємодії функціональних груп хромованого желатину з активними центрами ОМС спостерігаються зміни як в області 3200-3600  $\text{см}^{-1}$ , так і в низькочастотній зоні модифікованого желатину (рис. 4.2, табл. 4.8), а саме, в інтервалі частот 1406-469  $\text{см}^{-1}$ , які характеризують адсорбційні смуги модифікованого монтморилоніту та смуги поглинання гідроксильних, імінних, карбоксильних та сульфогруп хромованого желатину.

Різде зниження оптичної густини смуг модифікованого желатину при частоті 1654-1515  $\text{см}^{-1}$  обумовлює вплив кремнійкисневих структур та лігносульфонату, як результат утворення водневих зв'язків

карбонільної групи білка  $C=O$  з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу  $Si-O-H \dots O-C$  та ароматичного скелету лігносульфонату.

Таблиця 4.8 – Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого желатину

Частота, $cm^{-1}$	Група, зв'язок	Оптична густина, $D_i/D_c$	
		Ж + Cr	Ж + Cr + ОМС
3396	ОН вал.	—	1,32
3419	ОН вал.	2,74	—
3080	NH зв. вал.	1,2	0,93
2880	CH <sub>2</sub> вал.	0,69	0,82
1654	Амід I, C=O вал.	5,43	2,1
1548	Амід II, NH деф., CN	3,21	—
1537	Амід II, NH деф., CN	—	1,8
1515	C=C аром.	—	1,81
1452	CH <sub>2</sub> нож.	1,69	1,53
1406	C=O вал. (COO <sup>-</sup> )	1,22	—
1278	Амід III, CN вал., NH деф.	0,89	—
1240	R-SO <sub>3</sub> H	1,2	1,18
1203	CH непл. деф., NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,84	—
1149	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	плече	—
1107	-SO <sub>2</sub> -N, SiO	—	1,56
1085	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,43	—
1037	C-O вал., C=C вал., Si-O	1,66	1,42
920	CH непл. деф., NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,38	—
875	CH непл. деф., NH <sub>2</sub>	0,35	0,07
777	C=O деф. (COO <sup>-</sup> )	0,53	—
721	C=O деф. (COO <sup>-</sup> ), CH аром., (Si-O)	—	0,36
655	Амід V, NH деф, ОН вал,	0,95	—
648	O-NH <sub>2</sub> , монозам. бенз. кільце	—	0,53
608	O-NH <sub>2</sub> , монозам. бенз. кільце	—	0,62
600	Амід V, NH деф, ОН вал.	1,04	—
528	Амід V, NH деф., (Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	1,22	0,6
469	Амід V, NH деф., (Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	1,14	0,47

Примітка. Коливання: вал. – валентні, деф. – деформаційні, зв. – зв'язані, незв. – незв'язані, нож. – ножничні

Присутні на спектрах смуги при частотах,  $cm^{-1}$ : 1203, 920-875 характеризують «скелетні» коливання поліпептидів і включають, в основному, неплоскі деформаційні коливання груп C-H і значно менше – неплоскі деформаційні коливання NH-груп (Амиду V). Зменшення оптичної густини смуг поглинання,  $cm^{-1}$ : 1452, 1240, 1037, 875, 528 і 469, а також

зникнення піків,  $\text{cm}^{-1}$ : 1406, 1278, 1203, 1085 і 920 можливо свідчить про утворення водневих зв'язків типу  $\text{Si-O}\dots\text{H-C}$  з  $\text{CH}$ -групами білка та  $\text{Si-O}\dots\text{H-N}$  з  $\text{NH}$ -групами білка.

Враховуючи те, що лігносульфонати мають самостійну додублювальну дію, доцільним було встановити оптимальні витрати ЛСН в складі ОМС з найбільш ефективним впливом на формування структури дерми. Структуруючий вплив ОМС на колаген дерми визначали за зміною температури плавлення 5,0 % студня желатину як аналогу колагену дерми [216]. Для цього вміщували розчин желатину необроблений ОМС та оброблений ОМС з різним вмістом лігносульфонатів в термостійкій пробірці, після застигання студня здійснювали його нагрівання на водяній бані зі швидкістю 3  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . та фіксували температуру розплавлення студня желатину. Витрати монтморилоніту були постійними і складали 6,0 % мінералу маси сухого білка. За аналізом температури плавлення студня желатину обробленого ОМС (рис. 4.3) встановлено зростання гідротермічної

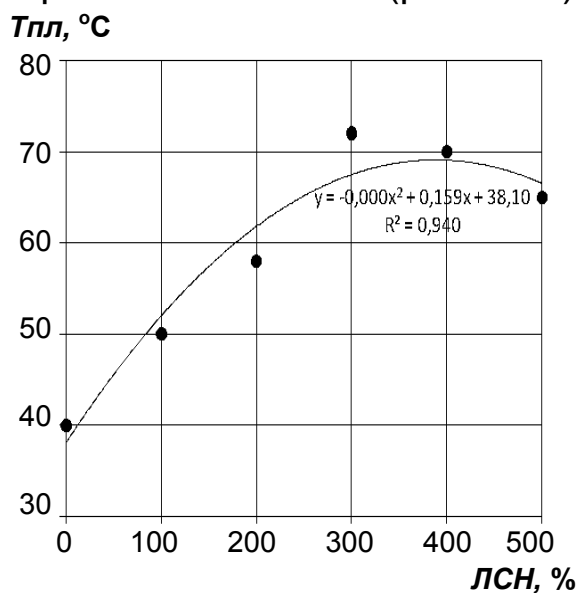


Рисунок 4.3 – Залежність температури плавлення студня желатину від витрат лігносульфонату у складі ОМС

стійкості студня у всіх випадках використання ОМС. Максимальне зростання температури плавлення відповідає витратам лігносульфонатів на рівні 300-400 % маси сухого мінералу та становить 70-72  $^{\circ}\text{C}$ . Подальше збільшення витрат лігносульфонатів у складі ОМС приводить до часткового падіння температури плавлення. Так при витратах лігносульфонатів на рівні 500 % маси сухого мінералу спостерігається зниження температури плавлення до 65  $^{\circ}\text{C}$ , але вона залишається все ж таки вище температури плавлення студня желатину, що необроблений ОМС. Деяке зниження температури

плавлення желатинового студня обробленого ОМС з високим вмістом лігносульфонатів обумовлено, ймовірно, присутністю вільних, незафіксованих мінералом лігносульфонатів, які виконують диспергуючу дію на структуру студня желатину при його нагріванні з утворенням об'ємної сітки міжмолекулярних зв'язків. В цілому ж, присутність дубильних сполук в складі лігносульфонатів здатна створювати додатковий структуруючий ефект на колаген дерми за рахунок його взаємодії з активними групами білка та їх фіксації.

Отже, ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено хімічну взаємодію гідродисперсій натрій-монтморилоніту з реакційноздатними групами немодифікованого та модифікованого колагену сполуками хрому. Взаємодія активних центрів хромованого желатину з натрій-монтморилонітом виявляється через зміну інтенсивності характеристичних смуг, що відповідає естерним, амінім і сульфогрупам дубленого колагену дерми та вільних поверхневих гідроксильних  $Si-OH$ -груп мінералу свідчить про участь гідроксильних груп в утворенні водневих зв'язків  $Si-OH...O-C$ . Вірогідним є також утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину і натрій-монтморилонітом типу  $Si-O...H-C$  з  $CH$ -групами та  $Si-O...H-N$  з аміногрупами біополімеру.

#### 4.3 Технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням дисперсій монтморилоніту

Процес модифікації колагену дерми алюмосилікатними матеріалами досліджували шляхом визначення структурних особливостей і фізико-хімічних властивостей напівфабрикату хромового дублення. При цьому проводився порівняльний аналіз одержаних варіантів обробки напівфабрикату з контрольним за існуючою технологією [100].

Використанням дисперсій алюмосилікатних мінералів (табл. 4.9) при наповнюванні шкіряного напівфабрикату [136] досягнуто зростання виходу товщини, площі, об'ємного виходу та зменшення уявної питомої маси шкір порівняно з контрольним варіантом (табл. 4.10).

Таблиця 4.9 – Варіанти обробок при наповнюванні напівфабрикату

Варіант обробки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11к
Дисперсії мінералів, % маси напівфабрикату	ММТ	пали-горскіт	ПММТ	гідро-слюда	каолін	ММТ	пали-горскіт	ПММТ	гідро-слюда	каолін	Tanacor AFP
природні	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	—	—	—	—	—	2,5*
$Na^+$ -форма	—	—	—	—	—	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	

Примітка. У всіх варіантах обробок використано синтан БНС в перерахунку на дубильні речовини і акриловий наповнювач Tergotan РМВ – на суху речовину в кількості 2,0 і 1,5 %; \* – мінеральний наповнювач

Проведені дослідження виконані на 11 групах зразків напівфабрикату хромового дублення з овчини, як найбільш лабільної структури. В кожній групі по 8 зразків розміром 50 × 120 мм товщиною 1,1-1,2 мм. Модифікацію мінералів виконували шляхом обробки їх

водних дисперсій концентрацією 100 г/л поліфосфатом натрію з витратою 12 % маси сухого мінералу.

Таблиця 4.10 – Показники формування дерми

Показник	Варіант обробки дисперсіями мінералів, */**					
	ММТ	палігорськіт	ПММТ	гідрослюда	каолін	Tanigor AFP
Вихід шкіри, % напівфабрикату, за: товщиною – площею	107/110 103/105,6	106,5/108 102,7/104,9	106,5/108,5 103/105,2	103/1050 101,2/102,5	102/105 101/102,2	105,1 101,8
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,533/0,47	0,541/0,475	0,540/0,472	0,560/0,483	0,564/0,498	0,485
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100г ГР	306,1/340,9	300,1/336,7	297,3/336,4	289,9/313,8	287,6/318,9	324,3
Волога, %	12,9/12,1	12,7/12,2	12,9/12,2	12,7/12,3	12,5/12,1	12,1
Масова частка, % на суху речовину: – ГР – мінеральних – РЕОР	70,4/71,0 8,5/7,5 5,2/5,1	70,5/71,2 8,8/7,9 4,8/5,0	70,7/71,7 7,9/7,9 4,7/4,8	70,8/72,6 8,5/7,4 5,1/5,0	70,5/71,7 9,1/8,5 4,8/5,2	72,4 7,4 4,9
Межа міцності при розтягу- ванні, МПа	19,0/21,0	17,1/19,1	16,0/17,1	18,3/20,0	17,2/16,3	18,1
Видовження, %: – при 10 МПа – при розриві – залишкове	26,4/30,6 43,2/44,4 6,0/6,0	27,3/25,0 39,7/40,1 5,9/5,7	28,4/27,0 41,3/40,6 6,4/5,8	28,0/28,6 37,8/41,0 5,9/6,1	27,8/28,8 39,8/39,2 5,8/5,9	27,0 40,6 5,9
Температура зварювання, °С	119					
Деформація***, %: – загальна – миттєва еластична – пружна післядія – залишкова	20,9/24, 7	20,0/23,9	19,7/23,4	18,1/20,1	19,0/21,5	21,0
	79,4/75,3	79,5/74,4	78,6/75,2	79,6/74,1	77,9/74,4	79,5
	14,8/12	14,6/16,3	15,4/16,5	13,5/17,5	15,6/17,9	14,3
	5,8/12,7	5,9/9,3	6,0/8,3	6,9/8,4	6,5/7,7	6,2

Примітка. \*/\*\* – дисперсії природні / Na<sup>+</sup>-форма, \*\*\* – деформація стиснення при напруженні 1 кг/см<sup>2</sup>

Наповнювання напівфабрикату суміщували з процесом додублювання синтетичним дубителем БНС та акриловим наповнювачем Tergotan PMB фірми «Clariant». Для дослідних груп подальшу обробку здійснювали немодифікованими і модифікованими дисперсіями мінералів з наступною фіксуючою обробкою алюмокалієвим галуном та форміатом натрію з витратами відповідно 1,5 та 0,3 % маси струганого напівфабрикату. Обробку контрольної групи 11к виконували з використанням мінерального наповнювача Tanicor AFP фірми «Clariant». Після проведення дослідних і контрольних обробок всі зразки були прожировані, віджаті, висушені у вільному стані за кімнатної температури, зволожені, витримані на пролежуванні 12 год., кондиційовані та використані для подальших досліджень.

Обробка дисперсіями гідроліди та каоліну за формуючою здатністю є менш ефективною, що обумовлено, ймовірно, характером кристалічної структури цих мінералів та їх дисперсністю. Виходячи з низького рівня диспергування, розмір частинок водних дисперсій мінералів знаходиться на рівні крупнопористої структури дерми напівфабрикату [218]. В зв'язку з цим частинки таких дисперсій відкладаються, переважно, в крупних порах структури дерми, а їх висока здатність до агрегації, особливо при використанні каолінових дисперсій, обумовлює збільшення кількості відкладених частинок дисперсії в поверхневому шарі дерми та ущільнення лицьової поверхні, що може бути враховано у виробництві шліфованих шкір. Але при цьому відбувається зростання товщини напівфабрикату і маси шкіри, що впливає на такі її якісні показники формування об'єму, як уявна питома маса та об'ємний вихід.

Модифікація високодисперсних мінералів поліфосфатом натрію сприяє диспергуванню їх частинок, особливо у випадку монтморилоніту та природної суміші монтморилоніту і палигорськіту. Утворені в результаті модифікації електролітом наночастинки мінералів здатні проникати в міжструктурний простір і адсорбуватися на елементах колагенової структури дерми. Це обумовлює якісне формування об'єму дерми та підвищує фізико-хімічні властивості готових шкір (табл. 4.10).

Отримані результати вказують на відмінність формувальної здатності високодисперсного мінералу залежно від його структури. Монтморилонітові дисперсії сприяють якіснішому формуванню дерми, тоді як каолінові, через грубодисперсну будову мінералу та невисоку сорбційну здатність, не входять у тонкий міжструктурний простір дерми, на що вказують показники об'ємного виходу та виходу площі шкіряного матеріалу.

Враховуючи структурні та зарядні показники пептизованих форм високодисперсних мінералів (підрозділ 3.1), можна вважати перспективними для ефективного використання аніонні форми монтморилоніту. Завдяки своїй полідисперсності, гідрофільності, адсорбційній та іонообмінній здатності, а також анізотричній формі частинок, *Na*-ММТ може надавати шкіряним матеріалам ряд цінних фізико-хімічних і гігієнічних властивостей.

Електроповерхневі дослідження модифікованого ММТ, отриманого шляхом модифікації водних дисперсій мінералу поліфосфатом натрію, виявили, що частинки мінералу зберігають негативний заряд в широких межах *pH* від 3,0 до 10,0 (рис. 4.4, а). При цьому в найбільш характерній для процесів хромового дублення і рідинного оздоблення в інтервалі *pH* ~ 3,0-6,5  $\zeta$ -потенціал поверхні частинок *Na*-ММТ складає -19,0...-30,0 мВ. Такий рівень заряду поверхні мінеральної частинки при даному *pH* обумовлює ефективну дифузію та рівномірний розподіл реагентів в

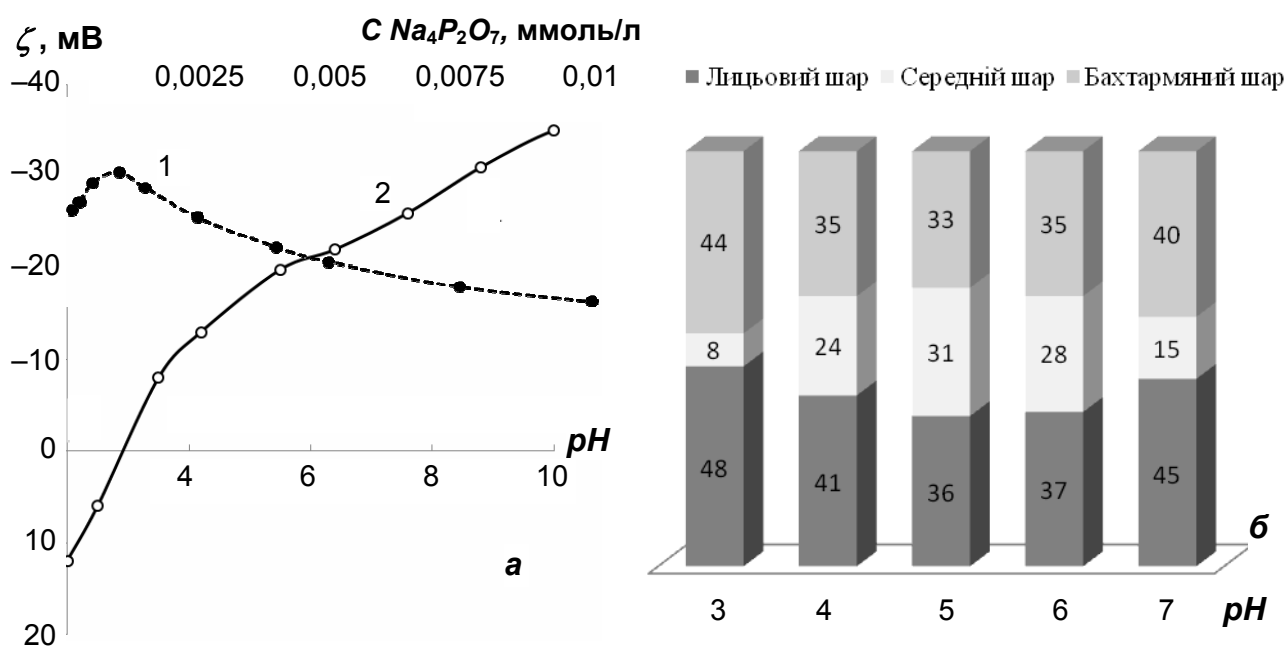


Рисунок 4.4 – Залежності  $\zeta$ -потенціалу дисперсії *Na*-ММТ (2), концентрації пептизатору (1), (а) і розподілу вмісту мінеральних сполук за шарами в напівфабрикаті, %, (б) від *pH* середовища

міжструктурному об'ємі дерми, що підтверджено відсотковим розподілом мінеральних сполук за шарами в напівфабрикаті (рис. 4.4, б). При цьому концентрація пептизатору при модифікації (рис. 4.4, а) монтморилоніту суттєво не впливає на  $\zeta$ -потенціал його частинок, хоча змінює структурні характеристики (підрозділ 3.1) і стан мінеральної дисперсії від структурованої до максимально диспергованої та агрегативно стійкої.

Відповідно до енергетичних особливостей технологічних процесів (підрозділ 2.2), зарядні характеристики мінерального наповнювача задовольняють умови ефективної дифузії та взаємодії з поверхнею структурних елементів дерми з урахуванням кристало-хімічної структури монтморилоніту, яка включає поєднання кремне- та алюмоокисневих шарів з товщиною елементарного пакету «*Si-Al-Si*» 0,94 нм [101].

Гранулометричний аналіз частинок монтморилоніту показали, що в дисперсіях присутні різномірні кластери елементарних пакетів, при чому як поодинокі нанорозмірні (рис. 4.5, а), так і двомірні, тримірні та у виді безкінечного кластеру макророзмірів (рис. 4.5, б). Це свідчить про анізотричну форму частинок монтморилоніту в дисперсії. Враховуючи структурні зміни мінералів в результаті модифікації та можливість утворення турбостратних структур [165], можна передбачити, що дані угруповання є об'ємними і мають свою високо розвинену поверхню (рис. 4.5, в).

Поєднанням можливих форм частинок монтморилоніту різного розміру в дисперсіях з уявленнями про ієрархічну організацію структури колагену з відповідними розмірами його елементів та утворених ними пор, можна спрогнозувати вплив мінеральних частинок на формування структури дерми. Ймовірно, наночастинки монтморилоніту здатні проникати на нано- і мікрорівень колагену дерми. Їх адсорбція та взаємодія з мікрофібрилами та фібрилами дерми сприяє екрануванню поверхні даних структурних елементів, підвищує їх електронейтральність та попереджує склеювання (рис. 4.6, а). Відповідно до стану структури після висушування, елементи колагенової організації дерми набувають рухливості один відносно одного, що обумовлює підвищення виходу шкіряного матеріалу за площею з високими фізико-механічними показниками.

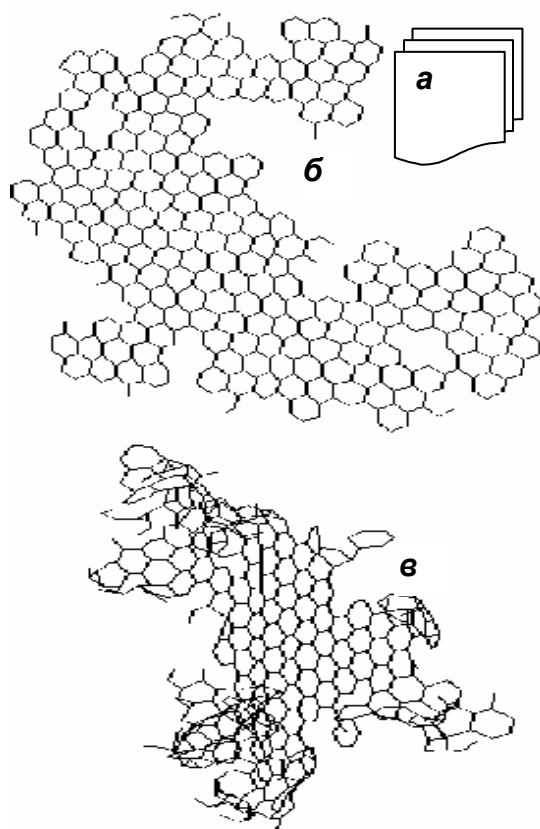


Рисунок 4.5 – Можливі форми частинок монтморилоніту в модифікованих дисперсіях

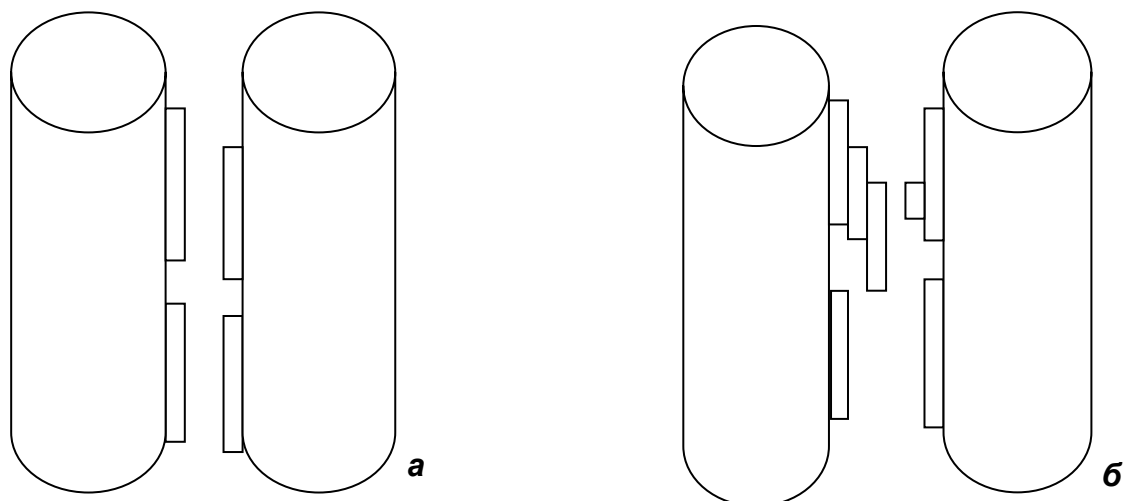


Рисунок 4.6 – Схема можливого розташування частинок різної форми в структурі колагену дерми: а – нано- і макрорівня; б – макрорівня

Частинки більших розмірів – кластери монтморилоніту відкладаються на рівні первинних волокон і формують макроструктуру дерми (рис. 4.6, б) [3]. Адсорбція та взаємодія таких частинок з колагеном дерми обумовлює заповнення співрозмірних міжструктурних проміжків. При цьому відбувається не тільки екранування поверхні структурних елементів, а також проявляється демпферний ефект, який додатково формує об'єм дерми. Результатом таких перетворень структури колагену дерми може бути комплекс підвищених гігієнічних і деформаційних властивостей шкіряного матеріалу. Співвідношення нано- та макророзмірних частинок в дисперсіях монтморилоніту регулюється рівнем модифікації [140].

Отже, цілеспрямована модифікація монтморилоніту дозволяє отримувати дисперсії з різним розміром частинок мінералу [137] і ефективно впливати на відповідні рівні структури колагену дерми, що регулює комплекс властивостей шкіряного матеріалу, необхідних для його цільового призначення.

Враховуючи широкий спектр розмірів капілярно-пористої структури дерми (від 1 нм до 200 мкм) [19-23] та можливості сучасних методів електронно-мікроскопічних досліджень [219, 220], вдалося візуалізувати трансформацію ієрархічних рівнів колагенової структури дерми відповідно до основних технологічних етапів виробництва шкіри та виявити вплив виду високодисперсного мінералу з різним типом кристалічної решітки щодо формування об'єму дерми [182, 221-223].

Для досліджень було використано струганий напівфабрикат хромового методу дублення товщиною 1,5-1,6 мм, отриманий з сировини великої рогатої худоби – бичини легкої, за діючою методикою АТ «Чинбар» [100]. Для порівняльного аналізу формуючої здатності

високодисперсних мінеральних наповнювачів як контроль використаний зразок 1 напівфабрикату хромового дублення без мінерального наповнювача. Зразкам 2 і 3 відповідає напівфабрикат, наповнений відповідно дисперсією каоліну і монтморилоніту [4].

Електронно-мікроскопічні дослідження лицьової поверхні та поперечного зрізу шкір (рис. 4.7, 4.8) дозволили встановити та проаналізувати особливості формування об'єму дерми високодисперсними мінералами [4, 221]. Представлені електронно-мікроскопічні зображення показують стан лицьового шару готових шкір при 500-кратному збільшенні. Лицьова поверхня контрольних зразків (рис. 4.7, а), характеризується підвищеною щільністю елементів структури. При цьому спостерігається часткове порушення однорідності верхнього шару, що обумовлює зниження якості лицьової поверхні готової шкіри.

При наповнюванні напівфабрикату модифікованою дисперсією каоліну (рис. 4.7, б), його лицьова поверхня характеризується нашаруванням мінерального наповнювача з дефектністю шару висушеного каоліну, що в подальшому може негативно вплинути на адгезію покриття до такої шкіри.

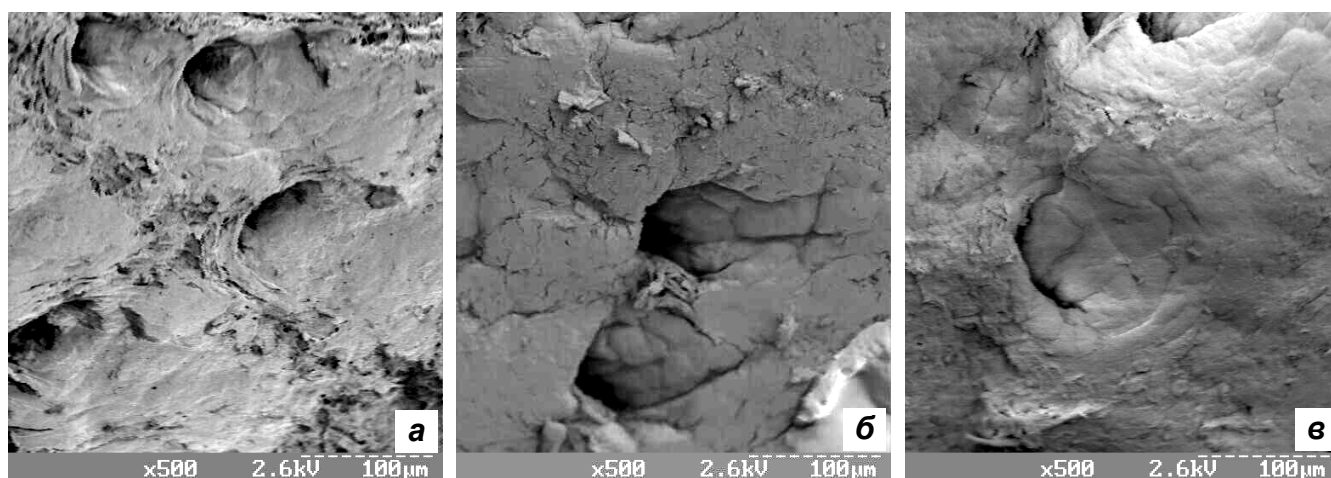


Рисунок 4.7 – Електронно-мікроскопічні зображення лицьової поверхні зразків шкіри: наповненої без використання мінерального наповнювача (а), з використанням дисперсії каоліну (б), монтморилоніту (в)

В результаті використання для наповнювання дисперсії монтморилоніту (рис. 4.7, в), лицьова поверхня зразків суттєво відрізняється та характеризується об'ємністю і рівномірністю розташування наповнювача. Органолептично лицьова поверхня даних зразків приємна на дотик, має хороший гриф. Структурні зміни стану лицьової поверхні відбуваються в результаті дифузії частинок монтморилонітової дисперсії та їх сорбції в зовнішніх шарах дерми, що ущільнює сосочковий шар і підвищує якість готової шкіри.

Електронно-мікроскопічні зображення стану внутрішньої структури дерми шкіряного напівфабрикату (рис. 4.8) показують, що у відсутності мінерального наповнювача ступінь його формування є недостатнім. При цьому колагенові волокна щільно упаковані (рис. 4.8, а) в пучки, а міжструктурні проміжки достатньо великі. Ймовірно, при додублюванні напівфабрикату хромовим і рослинним дубителями переважає фіксація мікроструктури дерми, а висушування обумовлює додаткове склеювання зафіксованих елементів колагенової структури.

При застосуванні для наповнювання дисперсії каоліну (рис. 4.8, б) спостерігається поділ пучків колагенових волокон на окремі волокна, але при цьому слід відмітити щільне їх упакування за рахунок повного заповнення частинками дисперсії міжструктурних проміжків. В кінцевому результаті готова шкіра характеризується високою наповненістю та щільною структурою [4, 182].

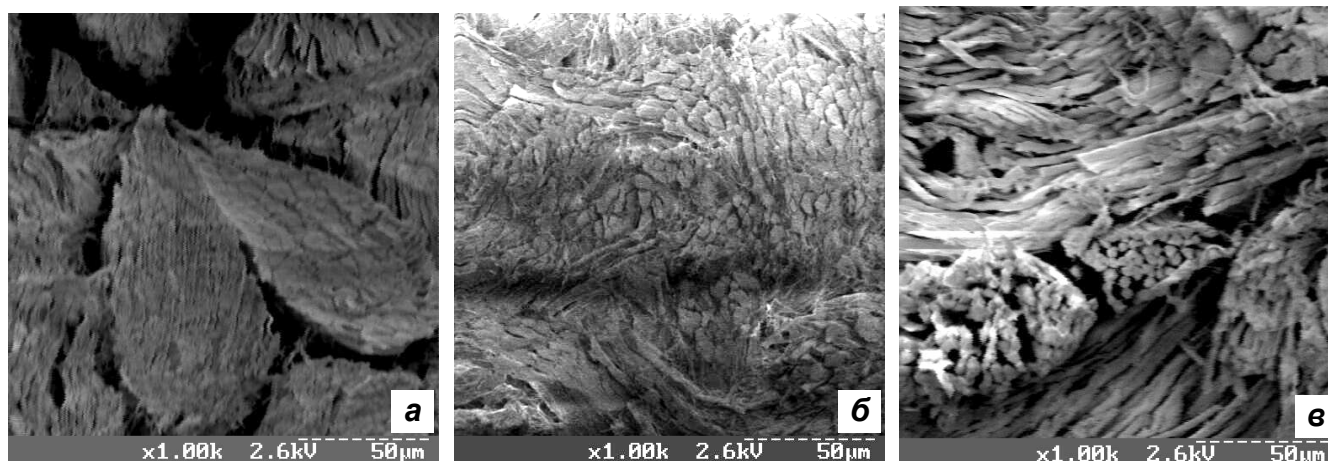


Рисунок 4.8 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу зразків шкіри: наповненої без використання мінерального наповнювача (а), з використанням дисперсії каоліну (б), монтморилоніту (в)

Характер структурних змін при використанні для наповнювання дисперсії монтморилоніту (рис. 4.8, в) суттєво відрізняється від попередніх зразків. Слід відмітити хороше розділення колагенових пучків на окремі волокна та рівномірну дисперсність структури дерми. За аналізом результатів електронно-мікроскопічних досліджень можна відмітити, що спостерігається ефект екранування структурних елементів дерми частинками монтморилоніту та збереження мікроструктури дерми в мобільному стані. При цьому колагенові волокна зберігають еластичність та рухливість відносно один одного.

Найбільший позитивний вплив на структурні зміни дерми спостерігається в результаті застосування для мінерального наповнювання напівфабрикату дисперсії монтморилоніту, що може бути обумовлено більш рівномірною дифузією наповнювача в об'ємі дерми та сорбцією його частинок на поверхні елементарних колагенових

волокон. Це підтверджено результатами енерго-дисперсійного аналізу та встановленим елементним складом шкіряного напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту. Присутність мінерального наповнювача та його розподіл в структурі дерми виражена відсотковим вмістом хімічних елементів (табл. 4.11).

Як видно з табл. 4.11, хімічні елементи досить нерівномірно розподілені в об'ємі дерми. При цьому зовнішні шари збагачені елементами *Al*, *Si*, *P* за винятком *S*. При цьому вміст *Al* майже в два рази перевищує вміст *Si*, що обумовлено особливостями технологічної обробки зразків, обумовленої фіксуючою обробкою алюмінієво-калієвими галунами. Зменшений вміст сірки в зовнішніх шарах обумовлений витісненням і переходом у розчин сульфогруп хромових комплексів в результаті взаємодії з активними центрами монтморилоніту переважно із зовнішніх шарів напівфабрикату хромового дублення.

Таблиця 4.11 – Елементний склад напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту

Шар шкіри	Хімічний елемент, %							
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	Разом
Лицьовий	0,397	0,215	0,037	0,037	0	0,016	1,451	2,153
Середній	0,172	0,093	0,012	0,172	0	0,008	1,221	1,678
Бахтармянний	0,391	0,204	0,075	0,074	0	0,018	1,274	2,036

Графічне зображення елементного складу напівфабрикату, наповненого монтморилонітом наведено на рис. 4.9. Слід відзначити, що наявність значної кількості срібла на спектрограмі обумовлена особливостями підготовки зразків напівфабрикату до енерго-дисперсійного дослідження.

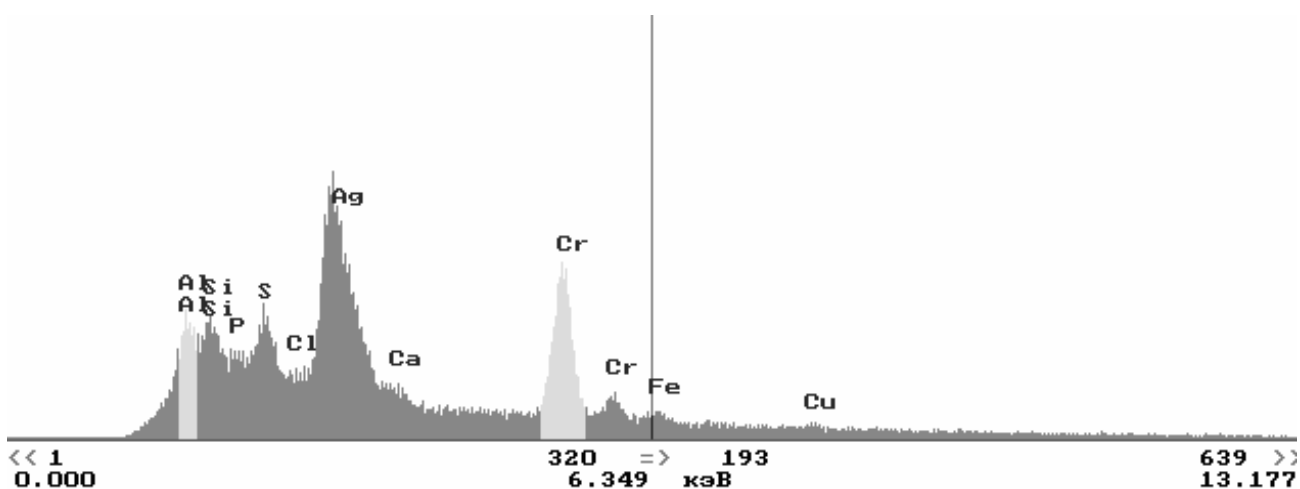


Рисунок 4.9 – Енерго-дисперсійна спектрограма напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту

Отже, в результаті електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що при використанні модифікованих поліфосфатом натрію дисперсій монтморилоніту, на відміну від каоліну, сформований напівфабрикат характеризується ефективним поділом структури дерми на рівні елементарних волокон та фібрил. Висока ефективність дії модифікованого монтморилоніту, як наповнювача шкіри, обумовлена збереженням ступеня поділу структурних елементів, що досягнуто в підготовчих фізико-хімічних процесах, в результаті активної фіксації високодисперсних частинок алюмосилікату і екранування ними структурних елементів колагену дерми [4, 222, 223].

Розробка технології мінерального наповнювання суміщена з процесами додублювання та наповнювання органічними сполуками у виробництві еластичних шкір для верху взуття включала оптимізацію витрат модифікованої дисперсії монтморилоніту [224]. Дослідження проводили на 6 групах зразків, отриманих за діючою технологією виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття АТ «Чинбар» з чепрачної частини ялівки легкої. Кожна група включала 5 зразків розміром 150×150 мм, товщиною напівфабрикату після стругання 1,5-1,6 мм. Обробку зразків напівфабрикату після промивання, додублювання хромовими сполуками, нейтралізації та промивання виконували за наведеною схемою (табл. 4.12). Варіант наповнювання напівфабрикату без використання дисперсії монтморилоніту вважали контрольним. Після експериментальних і контрольної обробок та висушування зразки зволожувались, розбивались розтягуванням вручну, підсушувались при температурі 40 °С. Після релаксації через 24 год. на зразки наносили покривну фарбу за типовою методикою оздоблювання виробництва шкір хромового дублення для верху взуття.

Таблиця 4.12 – **Параметри наповнювання-додублювання шкіряного напівфабрикату**

Процес / хімічний матеріал	Витрати, % маси напівфабрикату	Тривалість обробки, хв.	Температура, °С	Примітка
Наповнювання-додублювання: вода	100,0		30	Дозування у 2 стадії з інтервалом, хв.: 20 30
акриловий полімер	6,0	40		
жирувальні сполуки	2,0	20		
синтетичний дубитель	10,0	60		
рослинний дубитель	4,0	30		
МДМ	0–8,0*	40		

## Продовження таблиці 4.12

Фіксуюча обробка: форміат натрію алюмокалієві галуни	0,4 2,5	30	30	<i>pH</i> відпрацьовано- го розчину 4,4
Промивання: вода	150,0	15	55	
Жирування: вода жирувальні сполуки аміак	100,0 6,0 0,3	60	55	<i>pH</i> жирувальної емульсії 7,8-8,0
Фіксуюча обробка: мурашина кислота	1,0	10	40	<i>pH</i> відпрацьовано- го розчину 3,8-4,0
Промивання: вода	150,0	10	25	

\* – витрати МДМ: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 % щодо варіантів обробки 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Таблиця 4.13 – Показники формування структури  
шкіряного напівфабрикату

Показник	Витрати МДМ, %					
	0	1	2	3	4	5
Вихід шкіряного напівфабрика- ту, % контрольного варіанту:						
– за товщиною	100,0	102,3	103,6	104,5	103,7	103,1
– за площею	100,0	102,8	104,8	105,7	104,9	104,7
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г ГР	250,0	265,0	274,0	276,0	275,0	277,0
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,568	0,570	0,572	0,573	0,575	0,579
Температура зварювання, °С	109	109	111	111	110	110

Таблиця 4.14 – Хімічний склад і фізико-механічні характеристики  
шкіряного матеріалу

Показник	Витрати МДМ, %					
	0	1	2	3	4	5
Вміст, % на абсолютно суху речовину: вологи	12,9	12,9	13,0	12,7	12,8	12,8
– голинної речовини	76,8	74,9	73,4	72,7	72,3	71,5
– мінеральних речовин	4,8	4,8	4,7	4,6	4,3	4,2
– оксиду хрому	7,7	8,7	9,3	10,1	11,3	11,8
– РЕОР	6,6	6,8	6,8	6,7	6,8	6,8
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,28	0,23	0,218	0,215	0,226	0,246
Межа міцності при розтягуванні, МПа	12,8	14,1	14,0	13,8	13,6	12,4
Видовження, % :						
– при напруженні 9,8 МПа	21,0	22,0	21,7	20,3	20,1	20,6
– при розриванні	30,0	34,6	33,0	32,4	31,7	30,3
Деформація загальна, %	40,0	44,6	43,4	42,4	41,7	40,3

Подальше збільшення витрат мінерального наповнювача хоча і призводить до деякого підвищення кількості фіксованих в структурі шкіри мінеральних речовин, але не супроводжується зростанням об'ємного виходу та виходу площі шкіряного напівфабрикату. Витрати монтморилоніту понад 4 % маси напівфабрикату не супроводжуються підвищенням його виходу об'єму і площі. В цілому, підвищений вихід площі та товщини шкіряного матеріалу при витратах монтморилоніту 2-4 % свідчить про якісне формування структури колагену дерми. В результаті проведених досліджень отримано еластичну шкіру з підвищеною товщиною на 4,8-5,7 % порівняно з варіантом обробки, яка не передбачає використання монтморилоніту для наповнювання.

Введення МДМ при додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату суттєво впливає на показники формування структури, експлуатаційні та гігієнічні властивості готових шкір, що дозволяє також скоригувати і оптимізувати витрати акрилових полімерів, рослинних та синтетичних дубителів як складових суміщеної обробки.

Мета оптимізації складів для додублювання-наповнювання полягає в розробці нових методів удосконалення і уніфікації технології виробництва натуральних шкір та надання їм необхідних функціональних властивостей поряд зі зменшенням витрат чи виключенням дорогих матеріалів та вирішення екологічних питань шкіряного виробництва.

В процесі розробки технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату встановлено вплив інших матеріалів на якість готових шкір. Для оптимізації складу додублювально-наповнювальних матеріалів було скомплектовано 10 груп зразків напівфабрикату хромового дублення з бичини легкої за методом асиметричної бахроми.

Обробку хромового напівфабрикату проводили за методикою фарбувально-жирувальних процесів виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби АТ «Чинбар» [100]. Процес наповнювання включав обробку акриловими полімерами Tergotan PMB, синтетичними дубителями Tergotan RS і Sandotan VX фірми «Clariant» (Польща), рослинними дубителями квебрахо та МДМ. Після проведення процесу наповнювання-додублювання дослідних партій виконували фіксуєчу обробку напівфабрикату алюмокалієвими галунами та форміатом натрію. Для цього у відпрацьовану рідину вводили 1,5 % алюмокалієвих галунів і 0,3 % форміату натрію маси струганого напівфабрикату. У контрольному варіанті 10к використано мінеральний наповнювач Tanicor AFP фірми «Clariant» (Польща). Емульсійне жирування виконано жирувальною емульсією, що отримана шляхом

емульгування матеріалу Provol BA фірми «Zschimmer & Schwarz GMBH & Co» (Німеччина) з витратою 8 % маси струганого напівфабрикату.

Після обробок дослідних партій при оптимізації складу матеріалів для наповнювання напівфабрикату хромового дублення, зразки висушували у вільному стані, зволожували до 26 %, тричі обробляли на тянально-м'якшильній машині, досушували у вільному стані. Далі після кондиціонування та необхідних вимірювань визначали формування структури, фізико-механічні, хімічні та гігієнічні властивості шкіряного напівфабрикату. Варіанти обробок, що включали різні витрати додублювально-наповнювальних матеріалів, та показники властивостей отриманих шкір представлено в табл. 4.15.

**Таблиця 4.15 – Витрати реагентів і властивості шкіряних матеріалів**

Матеріали та показники	Варіант композиції									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10к
Акриловий полімер	6,0	8,0	6,0	2,0	—	—	3,0	6,0	—	6,0
Синтетичний дубитель	—	6,0	—	10,0	—	10,0	10,0	6,0	8,0	12,0
Таніди	7,0	—	—	—	7,0	—	7,0	4,0	3,5	6,0
МДМ	—	—	3,0	5,0	4,0	5,0	4,0	3,0	5,0	3,5*
Показники формування структури шкіри										
Вихід напівфабрикату, %:										
– за площею	93,6	91,5	92,4	93,5	97,4	94,0	95,5	98,1	98,6	94,7
– за товщиною	109,7	107,4	105,8	106,8	106,4	102,8	106,4	111,2	105,7	104,9
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г ГР	250,3	243,1	245,1	244,6	275,2	241,7	246,3	286,1	276,4	246,7
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,647	0,649	0,643	0,644	0,610	0,641	0,620	0,602	0,612	0,645
Показники фізико-механічних випробувань										
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	1,63	1,59	1,72	1,83	1,71	1,77	1,74	1,91	1,82	1,80
Видовження, %:										
– при напруженні 9,8 МПа	29,1	32,6	32,5	33,3	28,9	27,4	27,9	27,5	27,0	30,5
– при розриванні	46,0	46,7	49,0	48,6	46,2	48,5	45,8	43,5	44,1	45,4
Гігієнічні властивості										
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·год.)	775	645	782	843	973	947	986	1008	974	754
Паропроникність, мг/см <sup>2</sup> за год.	183	1,74	2,11	2,34	2,82	2,45	2,34	2,39	2,44	2,28

Продовження таблиці 4.15

Вологовіддача, %	9,7	8,9	9,2	10,0	10,9	10,6	10,2	10,4	9,9	14,4
Хімічний склад										
Вміст води, %	15,9	15,5	15,3	14,6	14,9	14,5	14,9	15,0	14,9	14,4
Вміст $Cr_2O_3$ , %**	4,1	4,1	4,0	4,5	4,1	4,0	4,2	4,2	4,0	4,1
Голинна речовина, %**	72,8	75,5	73,8	74,3	69,0	75,0	70,5	68,9	68,9	73,5
РЕОР, %**	6,6	6,8	6,7	6,8	7,2	6,9	7,0	6,8	7,2	6,9

\* – мінеральний наповнювач Tanisor AFP, \*\* – в перерахунку на сухий білок

Аналіз отриманих даних свідчить про вагомий внесок кожного матеріалу складу для додублювання-наповнювання, що проявляється в окремих показниках шкіряного напівфабрикату. Зокрема, при аналізі формування структури дерми чітко прослідковується тенденція щодо зростання виходу площі та товщини напівфабрикату, підвищення об'ємного виходу при застосуванні танідів та мінерального наповнювача МДМ (варіанти 5-8), особливо при витратах останнього в межах 3-4 % маси напівфабрикату. Максимальні значення виходу площі шкір і товщини характерні для варіанту 8, обробка зразків якого включала застосування всього комплексу додублювально-наповнювальних матеріалів. При цьому їх витрати були знижені порівняно з контрольним варіантом обробки за існуючою технологічною схемою. Аналіз отриманих даних свідчить про вагомий внесок кожного матеріалу складу для додублювання-наповнювання, що проявляється в окремих показниках шкіряного напівфабрикату.

Виключення зі складу акрилового наповнювача чи зменшення його витрат (варіанти 5-7) в присутності МДМ обумовлює зростання виходу площі шкір та об'ємного виходу. За варіантом 2, що передбачає підвищення витрат акрилового наповнювача без застосування мінеральної складової, отримано шкіряний напівфабрикат з найбільш низькими показниками виходу площі та об'єму. Варіанти 3 і 4, обробка зразків яких передбачала суміщене наповнювання напівфабрикату акриловими та мінеральними сполуками виявляють кращу ефективність формування структури напівфабрикату. Використання у складі комплексного наповнювача високодисперсного мінералу суттєво змінює механізм процесу наповнювання акриловими полімерами. Адсорбційні центри частинок дисперсії монтморилоніту з високою сорбційною поверхнею попереджають передчасне агрегування первинних частинок акрилової дисперсії і, тим самим, сприяють дифузії і рівномірному розподілу наповнювачів в структурі дерми. Разом з тим, проникнення наночастинок в міжмікрофібрилярні проміжки зменшує здатність колагенової структури до склеювання при висушуванні напівфабрикату.

Це обумовлює підвищення м'якості та пластичності готових шкір і збільшення їх виходу за площею. Такий механізм наповнювання пояснює підвищення гігієнічних та фізико-механічних властивостей готових шкір (табл. 4.15).

Позитивна роль синтетичних дубителів (варіанти 4-8), в більшій мірі проявляється в показниках фізико-механічних властивостей – показник межі міцності при розтягування дещо вищий для зразків, що оброблені синтетичними дубителями.

Введення мінерального наповнювача в склад додублювально-наповнювальної композиції суттєво покращує гігієнічні властивості готових шкір, їх повітропроникність, паропроникність та вологовіддачу. В основі таких змін лежать особливості впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування структури дерми та взаємодія на різнорозмірних рівнях її організації. Полідисперсний характер та анізотрична форма частинок мінералу в дисперсіях дозволяє екранувати поверхню структурних елементів, знижує здатність до склеювання при сушінні та підвищує їх рухливість при розминанні та витягуванні, що особливо важливо у виробництві еластичних шкір. Такий ефект частково усуває вплив акрилових наповнювачів, які в значній мірі вирівнюють структурну неоднорідність напівфабрикату по його топографічним ділянкам, але зменшують м'якість та еластичність шкіряного напівфабрикату.

Додублювання-наповнювання за існуючою технологією (варіант 10к) порівняно з дослідною обробкою шкіряного напівфабрикату призводить до часткового зменшення пористості та повітропроникності шкіряного напівфабрикату. Це можна пояснити «перевантаженням» колагенової структури дерми додублювальними і наповнювальними матеріалами при існуючій обробці, використання яких у значній кількості необхідно для досягнення високих експлуатаційних показників готових шкір.

Присутність МДМ при обробці шкіряного напівфабрикату за рахунок упорядкування структури дерми дозволяє якісно формувати структуру шкіри та коригувати її функціональні властивості, надаючи готовим шкірам підвищених фізико-механічних і гігієнічних властивостей, показників формування об'єму дерми тощо. При цьому показники хімічного аналізу не суттєво відрізняються зі зміною витрат хімічних матеріалів.

За аналізом виконаних досліджень щодо оптимізації складу додублювально-наповнювальних матеріалів для обробки шкіряного напівфабрикату найкращим є 8 варіант обробки, що включає використання 6 % акрилового полімеру, синтетичного і рослинного дубителя відповідно 6 і 4 % відповідно, а витрати мінерального

наповнювача співпадають з результатами попередніх досліджень і становлять – 3 %.

Отримані оптимальні витрати матеріалів покладено в основу технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту, яка передбачає їх введення на стадії обробки рослинними, синтетичними та акриловими сполуками. Дана технологія пройшла виробничі випробування в умовах шкіряного підприємства АТ «Чинбар».

Для проведення процесів рідинного оздоблення, в тому числі, наповнювання шкіряного напівфабрикату модифікованою дисперсією монтморилоніту, було скомплектовано дві партії напівфабрикату хромового дублення з бичини легкої товщиною після стругання 1,5-1,6 мм. Кожна партія включала по 50 напівшкур. Обробка напівфабрикату включно до дублення виконувалась на цілих шкурах за діючою технологією [100], а до процесу нейтралізації – суміщено. Подальші процеси додублювання-наповнювання, фарбування та жирування виконувались окремо для дослідної та контрольної партій за технологічною схемою, наближеною до схеми виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби, діючою на АТ «Чинбар».

Для наповнювання дослідної партії використовували модифіковану дисперсію монтморилоніту, яку було отримано шляхом додавання 10 % маси мінералу поліфосфату натрію у водну дисперсію монтморилоніту концентрацією 100 г/л після його попереднього замочування на 2 год. за температури 50 °С. Для максимального диспергування мінералу застосовували перемішування на механічній мішалці при 1500 хв.<sup>-1</sup> протягом 30-40 хв. Далі модифіковану дисперсію монтморилоніту через порожнисту вісь додавали у підвісний барабан. Схеми подальших обробок дослідної партії і показники готових шкір представлені відповідно на рис. 4.10 і табл. 4.16. Подальші сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси напівфабрикату виконувались однаково для дослідної і контрольної партій за технологічною схемою [100].

Дослідні шкіри, що отримані за діючою технологією, мають дещо вищі показники фізико-механічних випробувань і гігієнічних властивостей (табл. 4.16). Ці шкіри характеризуються більшою товщиною, що обумовлено ефективнішим наповнюванням, вищими показниками межі міцності та видовження при появі тріщин і розриванні. Майже на 10,2 % дослідні шкіри характеризуються меншим показником жорсткості, що обумовлює вищу еластичність і пластичність готових шкір за розробленою технологією.

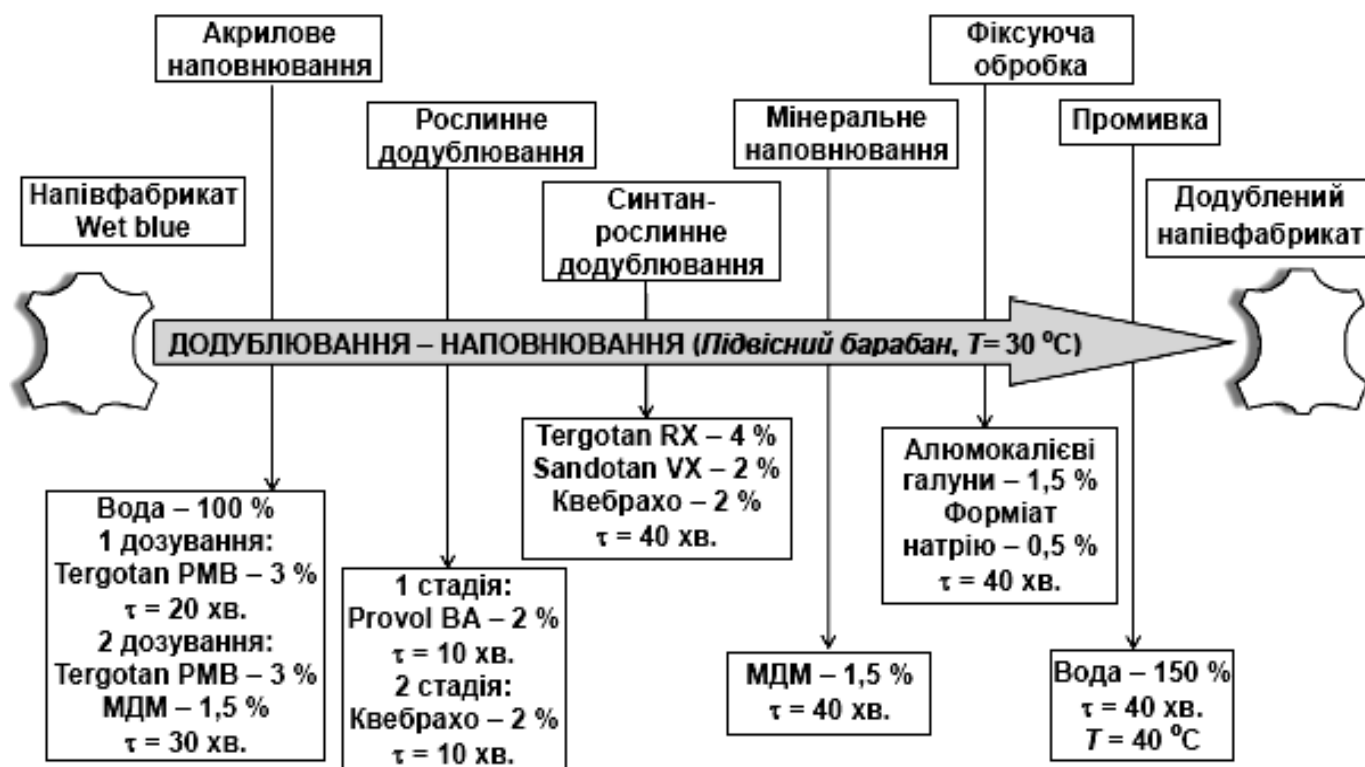


Рисунок 4.10 – Технологічна схема додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням МДМ

Таблиця 4.16 – Фізико-хімічні властивості шкіряних матеріалів

№	Показник	Технологія	
		розроблена	діюча
1	Товщина, мм	1,62	1,58
2	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,21	2,04
3	Видовження, %, при:		
	– напруженні 10 МПа	39,20	36,20
	– появі тріщин лицьового шару	52,60	49,40
	– розриванні	60,70	57,50
4	Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,228	0,254
5	Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
	– мінеральних речовин	8,02	7,41
	– оксиду хрому	4,80	4,65
	– оксиду алюмінію	0,50	–
	– РЕОР	7,81	6,53
	– голинної речовини	65,40	67,10
	– водовимивних речовин	0,19	0,34
	– неорганічних водовимивних речовин	0,12	0,21
6	Температура зварювання, °C	109	108
7	Паропроникність, %	24,5	22,4
	– мг/см <sup>2</sup> за год.	1,78	1,56

Продовження таблиці 4.16

8	Пароємність за 1 год., %	0,56	0,48
9	Гігроскопічність, %	14,4	13,9
10	Вологовіддача, %	12,4	11,6
11	Стійкість покривної плівки до: – багаторазового згинання, бали – мокрого тертя, оберти	4 535	4 506
12	Адгезія покривної плівки, Н/м, у виді: – сухому – мокрому	345 217	310 189
13	Витрати сировини, % нормуємої величини	89,6	94,7

Такі ефекти пов'язані, ймовірно, з особливостями впливу мінерального наповнювання на формування структури дерми, що також впливає на показники гігієнічних властивостей. Взаємодія мінеральних частинок зі структурними елементами дерми упорядковує структуру та формує об'єм дерми. Присутність мінеральних полідисперсних частинок зі своєю структурою та високою питомою поверхнею позитивно впливає на повітропроникність, пароємність, гігроскопічність та вологовіддачу готової шкіри. Дослідні шкіри за органолептичною оцінкою характеризуються хорошою наповненістю, об'ємним грифом та чіткою зернистістю лицьової поверхні.

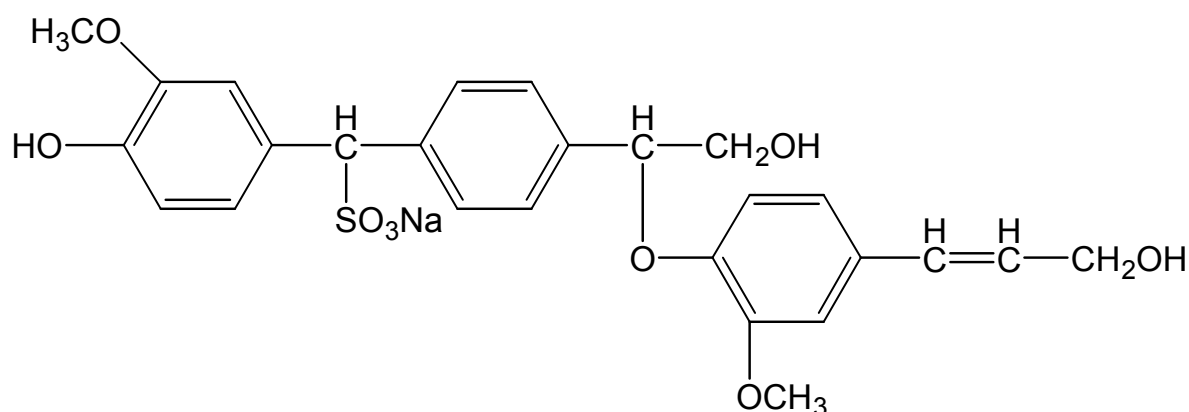
Отримані шкіри майже не відрізняються показниками хімічного складу за винятком дещо більшого на 7,6 % вмісту мінеральних речовин та гідротермічною стійкістю. Також дослідні шкіри характеризуються підвищеною на 10,3-12,9 % адгезією покриття до шкіри як в мокрому, так і в сухому стані, що може бути аргументовано появою додаткових адсорбційних центрів на лицьовому шарі та покращенням фіксації покриття до шкіри. Підвищений на 5,4 % рівень стійкості покривної плівки до мокрого тертя дослідних шкір підтверджує таку тезу. Сортність дослідних шкір на 0,3 % перевищує сортність шкір існуючого оздоблення, отриманих за існуючою технологією. Таким чином, розроблена технологія мінерального наповнювання шкіряного напівфабрикату зменшує витрати синтетичного дубителя і танідів відповідно в 2 і 1,5 рази та забезпечує повну заміну імпортного мінерального наповнювача Tanicor AFP при комплексному додублюванні-наповнюванні, якісне формування структури дерми та отримання шкір, що відрізняються наповненістю, м'якістю, еластичністю, хорошим грифом і високими гігієнічними та експлуатаційними властивостями і відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра

для верху взуття». Розроблена технологія дозволяє зменшити витрати додублювально-наповнювальних матеріалів на 8,5 % маси струганого напівфабрикату та підвищити ефективність використання шкіряної сировини на 5,1 %.

#### 4.4 Технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату органо-мінеральною композицією

Розробка нових додублювально-наповнювальних матеріалів для шкіряного виробництва на основі катіонних форм монтморилоніту може розширити сировинну базу матеріалів для додублювання-наповнювання з широким спектром технологічних властивостей [216, 227]. Здатність мінеральних дисперсій монтморилоніту змінювати в результаті модифікації заряд поверхні частинок та адсорбувати природні речовини з необхідними дубильними властивостями дає змогу отримувати технологічно ефективні сполуки для формування структури напівфабрикату при виробництві шкіряних матеріалів заданого цільового призначення.

В процесі розробки технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату проведено комплекс адсорбційних досліджень процесів взаємодії ГОХ-ММТ з аніонними ПАР [130], зокрема лігносульфонатами (ММ 5000-100000), вибір яких обумовлений їх широким використанням в шкіряній промисловості, ТУ 2455-002-00281039-00:



Завдяки наявності в складі макромолекул ЛСН значної кількості гідрофобних конденсованих бензольних кілець, сульфо- та інших полярних гідрофільних груп, їх колоїдно-хімічні властивості суттєво залежать від  $pH$  середовища. Дійсно, як показали адсорбційні дослідження, наведені на рис. 4.11, адсорбція ЛСН на ГОХ-ММТ характеризується вищим рівнем при низькому  $pH$  середовища.

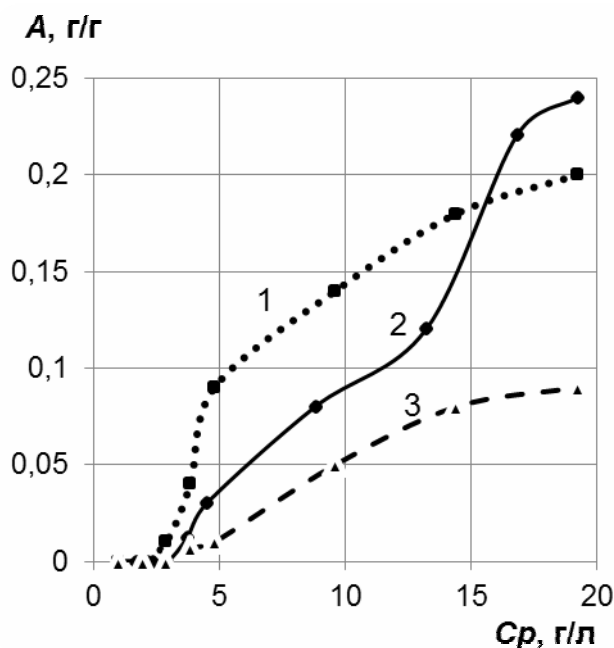
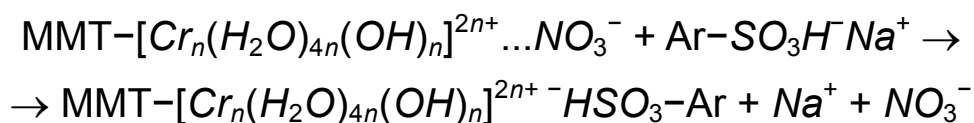


Рисунок 4.11 – Ізотерми адсорбції ЛСН натрію на ГОХ-ММТ при різних  $pH$  середовища: 2,0 (1), 5,5 (2) і 9,0 (3)

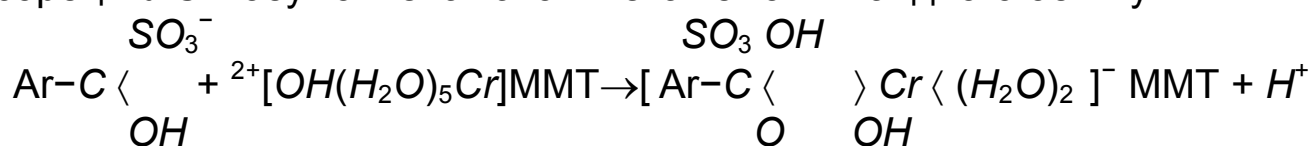
Ймовірно, це пов'язане з тим, що при  $pH < 4,5$  дисоціація сульфогруп молекул ЛСН практично відсутня і тому в адсорбційному шарі досягається найбільш щільне упакування неіонізованих молекул. З підвищенням  $pH$  відбувається зменшення адсорбції ЛСН, що пояснюється збільшенням негативного заряду як молекул ЛСН внаслідок іонізації сульфогруп, так і поверхні ГОХ-ММТ внаслідок перезарядки. При  $pH > 6$  відбувається також можливий розпад гідроксохромових полікатіонів та їх трансформація в  $Cr(OH)_3$ , після яких поверхня монтморилоніту набуває постійного негативного

заряду. Це в подальшому призводить до зменшення адсорбції ЛСН.

З урахуванням природи функціональних груп та стану лігносульфонатів в розчині можна передбачити наступні механізми їх взаємодії з позитивно зарядженою поверхнею ГОХ-ММТ. Через те, що молекули ЛСН добре дисоційовані в розчині, взаємодія між ними і поверхнею модифікованого ММТ здійснюється переважно за механізмом аніонного обміну:



Результатом такої взаємодії є часткова нейтралізація позитивного заряду ГОХ-ММТ і, як наслідок, дестабілізація дисперсної системи. Однак, через дію додаткових специфічних сил Ван-дер-Ваальса під час адсорбції, остання завжди відбувається надеквівалентно до ємності обміну мінералу, що й викликає перезарядку поверхні та стабілізацію дисперсії з протилежним знаком заряду. Цілком можливо, що додаткова сорбція ЛСН обумовлена також механізмом лігандного обміну:



де Ar – арил-радикал молекул ЛСН.

Це може бути обумовлено утворенням хелатних комплексів типу 1:1, в яких у взаємодії з іонами металу бере участь тільки одна сульфогрупа [228, 229]. Оскільки молекула ЛСН приєднуючись до координаційно-ненасиченого іону  $Cr^{3+}$  на поверхні, витісняє з першої координаційної сфери хром-іону молекули води, то може відбутись реакція обміну лігандів. Такий механізм підтверджується зниженням  $pH$  системи після контакту розчину ЛСН з ГОХ-ММТ. Таким чином, адсорбція ЛСН на ГОХ-ММТ протікає одночасно за описаними реакціями.

Результати дослідження електроповерхневих властивостей дисперсій ЛСН на модифікованому ММТ (рис. 4.12) показують подібний хід залежностей питомої електропровідності і  $\zeta$ -потенціалу починаючи з концентрації 2,5 г/л. При цьому адсорбція ЛСН на полярній поверхні ГОХ-ММТ поступово зростає. Різке зниження  $-\zeta$ -потенціалу дисперсії свідчить про перезарядку поверхні частинок модифікованого ММТ, а електропровідність практично лінійно зростає. Безумовно, негативний заряд та сильна гідратація функціональних груп ЛСН створюють високий бар'єр на шляху зближення і взаємодії з полярною поверхнею адсорбенту. Різкому зростанню адсорбції ЛСН на модифікованому ММТ відповідає помітне зростання електропровідності  $\propto$  дисперсії. Це пояснюється стисненням подвійного електричного шару на поверхні частинок мінералу і зменшенням ступеня гідратації на фоні росту іонної сили розчину. Сумісно два ці фактори сприяють адсорбції.

Враховуючи зміну  $\zeta$ -потенціалу (рис. 4.12), початкова іонообмінна адсорбція аніонів ЛСН супроводжується перезарядкою поверхні частинок ГОХ-ММТ з позитивної на негативну. При цьому рівень  $\zeta$ -потенціалу мінеральної частинки після адсорбції ЛСН становить  $-20,0 \dots -25,0$  мВ, що задовольняє умови ефективної дифузії та розподілу аніонних матеріалів в структурі хромового напівфабрикату.

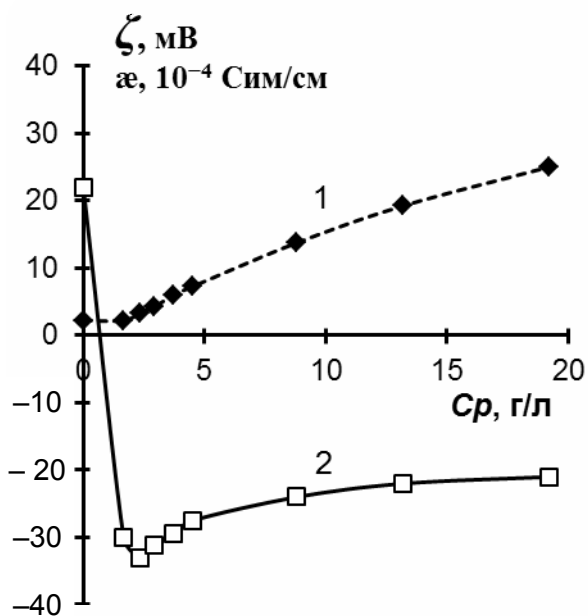


Рисунок 4.12 – Залежності питомої електропровідності (1) та  $\zeta$ -потенціалу (2) дисперсій при  $pH$  5,5 від концентрації

З підвищенням концентрації ЛСН адсорбція аніонів протікає на однойменно зарядженій поверхні частинок мінералу. Отримані максимальні величини адсорбції ЛСН 200-250 мг/г свідчать про участь в адсорбції як зовнішньої, так і внутрішньої поверхонь ГОХ-ММТ. Приймаючи до уваги [230], що середня площа, яку займає 1 мг адсорбованих аналогічних за будовою гумінових та сульфокислот, становить  $1,5 \text{ м}^2$ , то згідно максимальної адсорбції ЛСН за ізотермами адсорбції питома поверхня ГОХ-ММТ становить 300-375  $\text{м}^2/\text{г}$ , а доступна його питома поверхня рівна  $190 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 3.5). Отже ЛСН проникає і в міжшаровий простір адсорбента, що вносить структурні зміни мінералу. Цей висновок підтверджується рентгенографічними дослідженнями (рис. 4.13).

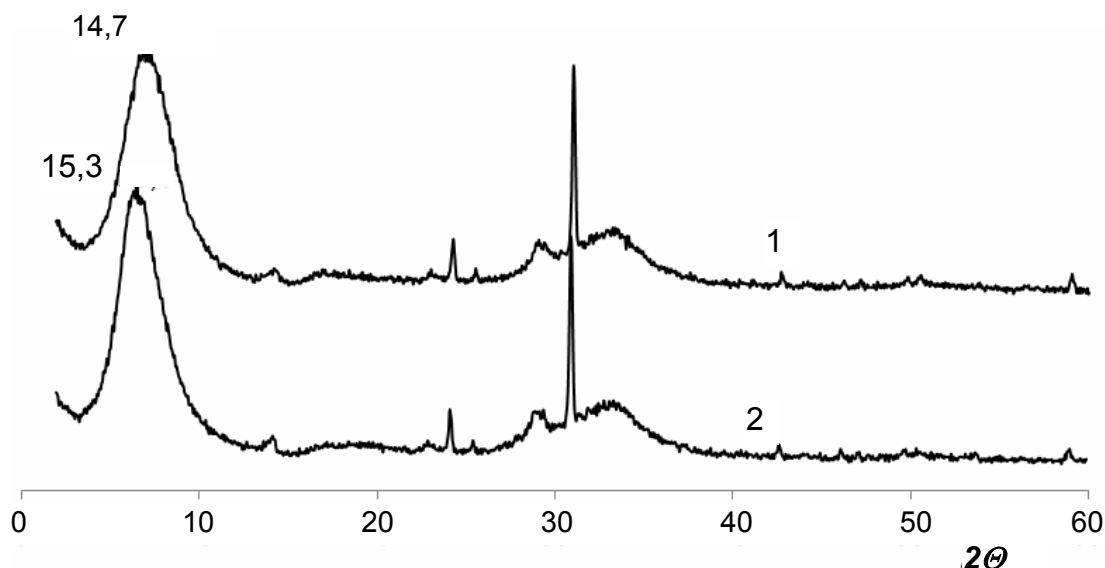


Рисунок 4.13 – Дифрактограми вихідного ГОХ-ММТ (1) і продукту його взаємодії з 5 % розчином ЛСН (2)

Дійсно адсорбція ЛСН супроводжується розширенням кристалічної решітки мінералу вздовж осі  $c$ , при цьому базальна міжшарова відстань  $d_{001}$  змінюється в межах 14,7-15,3 Å. Таким чином, енергія адсорбції молекул ЛСН достатня для подолання сил взаємодії між структурними шарами ГОХ-ММТ, в результаті чого міжшаровий простір мінералу стає доступним для молекул лігносульфонатів. Схема синтезу ОМС на основі ГОХ-ММТ і лігносульфонату натрію представлена на рис 4.14.

Ефективність синтезованих ОМС для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату було встановлено в результаті дослідження фізико-хімічних властивостей одержаного напівфабрикату хромового дублення [231, 232] товщиною після стругання 1,4-1,5 мм. Дослідження включали обробку 5 груп зразків по 8 в кожній розміром  $50 \times 120 \text{ мм}$ . Обробку напівфабрикату хромового дублення здійснювали після

додублювання хромовим дубителем основністю 40 %, нейтралізації бікарбонатом та форміатом натрію з витратами, відповідно, 4,0; 0,6; 1,0 % маси струганого напівфабрикату та промивання. Додублювання-наповнювання напівфабрикату за варіантом 1-4 (табл. 4.17) здійснювали ОМС з вмістом лігносульфонатів 200, 300, 400, 500 % маси сухого мінералу суміщено з наповнюванням акриловим наповнювачем Tergotan PMB фірми «Clariant» (Польща) з витратами, відповідно, 2,5 % в перерахунку на сухий мінерал і 3 % маси струганого напівфабрикату. Потім виконували фіксуючу обробку напівфабрикату алюмокалієвими галунами і форміатом натрію з витратами 1,5 та 0,5 % маси струганого напівфабрикату. Контрольним був варіант 5, який виконувався за схемою діючої методики [100].

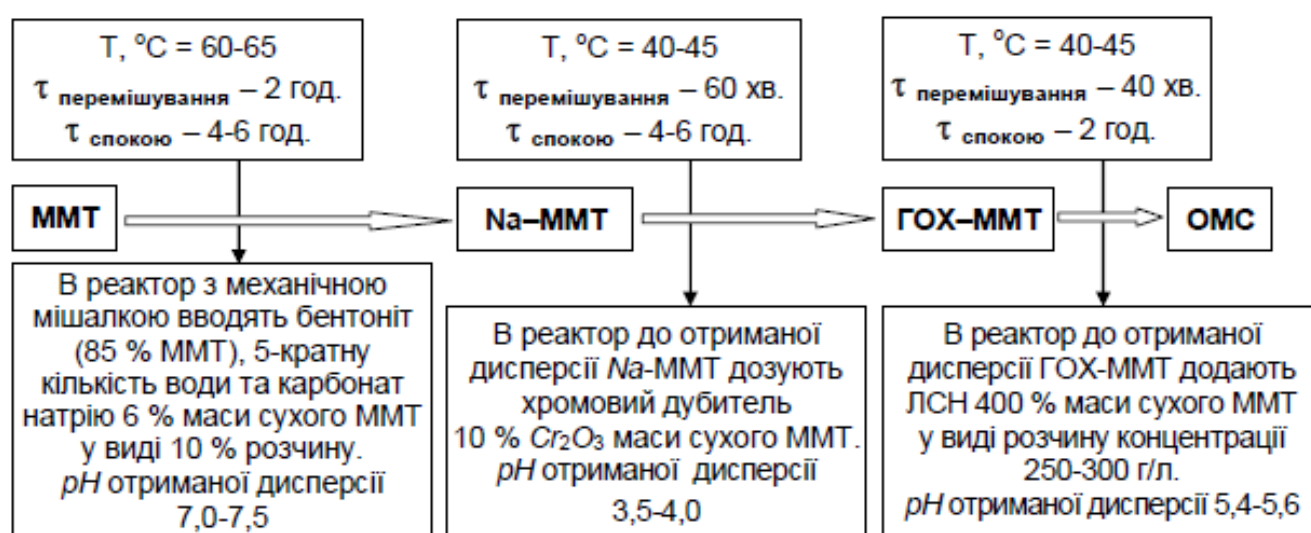


Рисунок 4.14 – Постадійна модифікація монтморилоніту і отримання ОМС для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

За органолептичною оцінкою всі зразки шкіри були добре наповнені, м'які, пластичні, з чітко вираженою мереживкою лицьової поверхні. Застосування ОМС для додублювально-наповнювальних процесів шкіряного напівфабрикату з витратою лігносульфонатів 400-500 % маси сухого мінералу дозволило ефективно формувати структуру дерми та отримання шкіряного матеріалу з високими експлуатаційними властивостями, що порівно з контрольним варіантом обробки проявляється у тенденції до зростання межі міцності, підвищенні об'ємного виходу на 4,1-5,7 %, виходу шкір за площею і товщиною відповідно на 5,6-6,5 і 1,9-2,5 %, зниженні жорсткості та отриманні еластичнішого, більш наповненого шкіряного напівфабрикату без використання високовартісних рослинних дубителів.

Таблиця 4.17 – Показники формування структури шкіри

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5к
Вихід шкір, % контролю:					
за товщиною	96,5	100,5	102,5	101,9	100,0
за площею	100,8	104,9	106,5	105,6	100,0
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г ГР	241,0	250,0	260,0	256,0	246,0
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,638	0,621	0,611	0,615	0,645
Температура зварювання, °С	111	114	115	114	112
Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,242	0,232	0,22	0,218	0,24
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,21	2,38	2,45	2,39	2,25
Видовження при напруженні 10 МПа, %	26,6	29,2	29,9	27,5	27,8
Вміст, % на абсолютно суху масу:					
мінеральних речовин	7,2	7,5	7,7	7,8	6,6
оксиду хрому	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4
РЕОР	6,4	6,3	6,3	6,5	6,5

Враховуючи встановлені дубильні та наповнювальні властивості розробленої органо-мінеральної суміші на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту та лігносульфонатів натрію, можна спрогнозувати можливість виключення з існуючої технологічної схеми високовартісних рослинних дубителів імпортного виробництва і розширити асортимент використовуваних матеріалів.

Для дослідження впливу співвідношення компонентів, в тому числі ОМС, технологічного розчину рідинного оздоблення на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу скомплектовано з напівфабрикату ялівки легкої хромового дублення після стругання 5 груп зразків по 7 в кожній розміром 120-170 мм і товщиною 1,5-1,6 мм. Обробку напівфабрикату проводили за типовою методикою фарбувально-жирувальних процесів [231]. Всі рідинні процеси виконувались однаково для всіх варіантів. Процес додублювання дослідних варіантів 1-4 включав обробку, синтетичним дубителем Tergotan RX, акриловим полімером Tergotan PMB і ОМС на основі лігносульфонатів та модифікованого монтморилоніту (табл. 4.18). Після проведення процесів додублювання-наповнювання напівфабрикату виконували фіксуючу обробку алюмокалієвими галунами та форміатом натрію, які вводили у відпрацьовану рідину в кількостях 1,5 і 0,3 % відповідно маси струганого напівфабрикату. Додублювання-наповнювання напівфабрикату контрольного варіанту 5к виконували з додатковим використанням танідів квебрахо і мінерального наповнювача Tanicor FTG фірми «Clariant» (Польща).

Таблиця 4.18 – Витрати матеріалів для додублювання-наповнювання напівфабрикату та властивості шкір

Матеріал / показник	Витрати матеріалів, % маси напівфабрикату, за варіантами				
	1	2	3	4	5К
ГОХ-ММТ	2,5	2,5	2,5	2,5	—
Лігносульфонат натрію	8,0	10,0	12,0	10,0	—
Акриловий наповнювач Tergotan РМВ	2,0	2,5	3,0	—	3,0
Синтан Tergotan RX	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Таніди квебрахо	—	—	—	—	4,0
Мінеральний наповнювач Tanikor FTG	—	—	—	—	2,5
Показники готових шкір					
Товщина, мм	1,48	1,58	1,64	1,62	1,56
Вихід площі шкір, %	99,7	103,6	102,9	102,8	100,0
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,644	0,630	0,640	0,620	0,651
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,285	0,274	0,29	0,258	0,325
Межа міцності при розтягуванні, 10МПа	2,25	2,36	2,31	2,3	2,68
Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,87	1,90	1,82	2,01	1,75
Видовження при напруженні 10 МПа,%	29,6	29,8	28,7	30,4	30,2
Температура зварювання, °С	107	109	107	109	108

Підвищені витрати компонентів суміші для додублювання-наповнювання (варіант 3) супроводжується збільшенням товщини шкіри і зниженням уявної питомої маси, що пов'язано зі збереженням розпушеної структури дерми напівфабрикату. При цьому знижується показник жорсткості напівфабрикату. Використання акрилових полімерних сполук у суміші (варіанти 1-3) позитивно впливає на формування структури дерми, що приводить до збільшення виходу площі готових шкір, але збільшення витрати акрилового наповнювача Tergotan РМВ до 3 % дещо знижує вихід площі (варіант 3). Оптимальним можна вважати 2 варіант обробки.

Для виробничих випробувань сформовано дві партії напівфабрикату хромового методу дублення з бичини легкої товщиною після стругання 1,5-1,6 мм. Дублення та обробка напівфабрикату до нейтралізації включно виконувалась на його половинках. Для додублювання дослідної партії використовували ОМС з витратою лігносульфонату натрію 420 % маси мінералу [153]. Витрати ОМС в розрахунку на технічний продукт складали 14 %, що відповідає кількості монтморилоніту – 2,5 % маси струганого напівфабрикату, що відповідає високому значенню формування структури дерми отриманих шкір при

практично однаковій їх гідротермічній стійкості. При цьому кількість дубильних сполук в лігносульфонатах становить близько 40 %, що відповідає 4,2 % органічних дубильних сполук і це аналогічно витратам танідів квебрахо в контрольній партії. Технологічна схема подальших обробок дослідної партії представлені на рис. 4.15.



Рис. 4.15 – Технологічна схема додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату ОМС

Подальші фарбувально-жирувальні, сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси виконувались однаково для дослідної і контрольної партій за технологічною схемою виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби діючою на ТОВ «СлаВа».

За органолептичною оцінкою отримані шкіри дослідної і контрольної партій були добре наповненими, м'якими, без пухлинуватості, з приємним грифом. Показники якості та сортності готових шкір (табл. 4.19) вказують на високу наповнювальну дію ОМС і формувальну здатність, що дозволяє підвищити рівномірність товщини шкіри по топографічним ділянкам порівняно з контрольними на 1,6 % і досягти при цьому збільшення виходу їх площі.

Таблиця 4.19 – Якість шкіряних матеріалів

Показник		Технологія	
		нова	діюча
Зміна товщини шкір за топографічними ділянками, % струганого напівфабрикату на	воротку	86	84
	полах	94	93
	огузку	94	92
	Середнє значення	91,3	89,7
Витрати сировини на 100 м <sup>2</sup> готових шкір, % нормативу		88,2	91,2
Сортність готових шкір, % першосортних одиниць		91,2	91,1

Отримані дані комплексної оцінки експлуатаційних властивостей (табл. 4.20) свідчать, що за фізико-механічними властивостями та хімічним складом дослідні шкіри аналогічні одержаним за існуючою технологією, яка передбачає використання імпортованих матеріалів. При цьому адгезія покривної плівки для шкір отриманих за розробленою технологією є вищою на 32-48 Н/м.

Таблиця 4.20 – Фізико-хімічні властивості шкіряних матеріалів

№	Показник	Технологія	
		розроблена	діюча
1	Товщина, мм	1,55	1,52
2	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,11	1,99
3	Напруга при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,77	1,64
4	Видовження при напруженні 10 МПа, %	36,0	34,5
5	Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,257	0,272
6	Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
	– мінеральних речовин	7,84	6,59
	– оксиду хрому	4,85	4,62
	– РЕОР	8,4	8,7
7	Температура зварювання, °С	115	115
8	Паропроникність, мг/см <sup>2</sup> за год.	1,63	1,54
9	Пароємність за 1 год., %	0,53	0,49
10	Гігроскопічність, %	13,9	14,1
11	Вологовіддача, %	11,7	10,8
12	Намокання, %:		
	– через 2 год.	69,7	76,2
	– через 24 год.	76,5	81,4
13	Стійкість покривної плівки до багаторазового згинання, бали	4	4
14	Стійкість покривної плівки до мокрої тертя, оберти	736	728
15	Адгезія покривної плівки, Н/м:		
	– в сухому вигляді	415	367
	– в мокрому вигляді	257	225
16	Товщина покривної плівки, мг/дм <sup>2</sup>	197	197

Одержані результати проведених досліджень вказують на ефективність використання ОМС в технологічних процесах рідинного оздоблювання шкіряного напівфабрикату. Виключення з технології рідинного оздоблення дубителя квебрахо і мінерального наповнювача Tanikor FTG та обробка напівфабрикату розробленою ОМС підвищує вихід площі та сортність шкіри, що позитивно впливає на ефективність використання шкіряної сировини.

Таким чином, розроблена технологія додублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту та лігносульфонатів порівняно з існуючою технологією, що передбачає використання тільки імпортованих хімічних матеріалів, забезпечує отримання наповнених шкір з ефективним формуванням структури, які відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», є приємними на дотик і мають високі експлуатаційні властивості.

Таким чином, дана технологія дозволяє повністю замінити використання імпортованого високовартісного рослинного дубителя квебрахо, розширити асортимент хімічних матеріалів рідинного оздоблення та підвищити ефективність використання шкіряної сировини на 3 %.

#### **4.5 Технологія емульсійного жирування з використанням твердого емульгатора на основі модифікованого монтморилоніту**

Одним з перспективних напрямків в розробці ресурсозбережних технологій та підвищення економіко-екологічної ефективності підприємств є розширення асортименту технологічних матеріалів для обробки шкіряного напівфабрикату шляхом використання вторинних ресурсів шкіряного виробництва. Завдяки отриманню яловичого жиру як побічного продукту при переробці недублених колагенвмісних відходів з сировини великої рогатої худоби – міздрі, кантувальної обрізі тощо створені передумови розробки композиції для емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату, яке ліквідує можливість склеювання його структурних елементів при видаленні вологи в процесі висушування.

В існуючих технологіях виробництва еластичних шкір хромового та комбінованого методів дублення [153, 100] використовують, в основному, емульсії типу – масло у воді (м/в). Для отримання емульсій застосовують природні жири і олії, а також синтетичні жири та жироподібні речовини.

Одержання агрегативно стійких емульсій [78] при використанні природних жирів і олій необхідно вводити значну кількість емульгатора, який при жируванні шкіряного напівфабрикату може викликати зворотній ефект і привести до знежирення дерми. Підвищити стабільність жирувальної емульсії можливо введенням високодисперсних мінералів як твердих емульгаторів природних жирів і олій [210, 211, 233-235]. Пептизація монтморилоніту натрієвими солями та подальша модифікація аніонними поверхнево-активними речовинами дає

можливість підвищити колоїдно-хімічні властивості жирувально-мінеральної композиції [236-240].

В основі створення твердих емульгаторів для жирування шкіряного напівфабрикату є уявлення [211], за яким частинки твердої речовини мають вибірково змочуватись дисперсійним середовищем в присутності крапельок дисперсної фази. Відповідно до вибіркового змочування частинки твердого емульгатора мають мати «мозаїчну» будову поверхні з ділянками гідрофільно-гідрофобної природи.

Таким вимогам задовольняють високодисперсні мінерали, які легко диспергуються у воді та розділяються на окремі пластинки по поверхні злипання кристалів. При цьому площинна поверхня пластинок є гідрофільна, і тільки на ребрах та кутах розташовані менш гідрофільні групи, які є центрами коагуляції. Такі ділянки не вкриті сольватними оболонками чи оболонки легко руйнуються при зіткненні частинок, що веде до їх злипання та агрегації. В присутності жиру чи масла, що емульгується, більш ліофільні ділянки мінералу в результаті струшування покриваються емульгуючою рідиною, прилипають до поверхні утворених крапель жиру і стабілізують їх.

Відповідно до [210, 233-235, 241, 242], емульгуюча здатність високодисперсних мінералів обумовлена природою обмінного катіону, який несуть частинки алюмосилікатів на своїй поверхні, а також кристалічною структурою. Це дає можливість через іонний обмін отримувати модифіковані форми мінералів, які мають повну емульгуючу властивість. Натрієві форми мінералів, особливо монтморилонітів, маючи явно виражені гідрофільні властивості, а на ребрах і кутах олеофільні ділянки [211], здатні утворювати стійкі, високодисперсні гелі у воді, які як емульгатори, сприяють утворенню стійких емульсій типу м/в.

Технологічні умови емульсійного жирування в шкіряному виробництві окреслили ряд вимог, за якими емульсії типу м/в мають бути стійкими до:

- розшарування при жируванні в присутності великої кількості води;
- дії електролітів та відповідної зміни  $pH$  середовища у визначених межах;
- дії розчинів органічних і неорганічних дубителів.

Руйнування емульсії має наступати тоді, коли її частинки повністю дифундували в структуру підготовленого до жирування напівфабрикату.

Після сорбції доступною поверхнею первинних волокон і фібрил молекул та частинок емульгатора, частинки емульсії розшаровуються і жир сорбується на поверхні структурних елементів напівфабрикату, створюючи при цьому пластифікуючий та екрануючий ефект. Недостатня стійкість емульсії обумовлює попереднє розшарування і відкладання жиру на лицьовій та бахтармянній поверхнях шкіряного напівфабрикату.

Ґрунтуючись на виробничому досвіті та виконаних дослідженнях [236, 237, 238-240] можна зробити висновок, що для жирування шкіряного напівфабрикату доцільно використовувати емульсії з середньою стійкістю. Високостійкі емульсії не поглинаються повністю напівфабрикатом, наразі при високому вмісті емульгатора, а також можуть викликати знежирювання шкіри, погіршувати її якість та викликати появу пухкості та пухлинувастості.

Для синтезу твердого емульгатора проводилась модифікація монтморилоніту аніоноактивними ПАР з лінійними аліфатичними радикалами при різних співвідношеннях компонентів [236, 237]. Використані при синтезу твердого емульгатора ПАР мають визначати стабільність емульсії, не бути дефіцитними та сприяти зниженню собівартості. Для стабілізації і підвищення агрегативної стійкості емульсій жирувальних речовин використано дисперсію модифікованого монтморилоніту [243] при подальшій взаємодії з жирувальними матеріалами утворюють жирувально-мінеральні суміші. Виконання емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату отриманою композицією дозволяє сумістити процес жирування та мінерального наповнювання.

Для отримання органо-мінерального твердого емульгатора проводили обробку дисперсії природного монтморилоніту карбонатом натрію з метою максимального диспергування частинок дисперсій та подальшої модифікації аніонною ПАР (рис. 4.16) – алкілсульфонатом натрію з  $C_{16-18}$  [236]. При виготовленні жирових емульсій використано природні жирувальні речовини – риб'ячий жир, соняшникову олію, яловичий жир як окремо, так і в їх суміші, мас. %: 45, 35, 20, що обґрунтовано роботами [236, 237]. Висококонцентровані жирувальні емульсії готували шляхом введення в розігрітий до 60 °С жир отриманої кількості органо-мінеральної дисперсії.

В процесі виконання роботи були проведені комплексні дослідження колоїдно-хімічних властивостей жирувальних емульсій

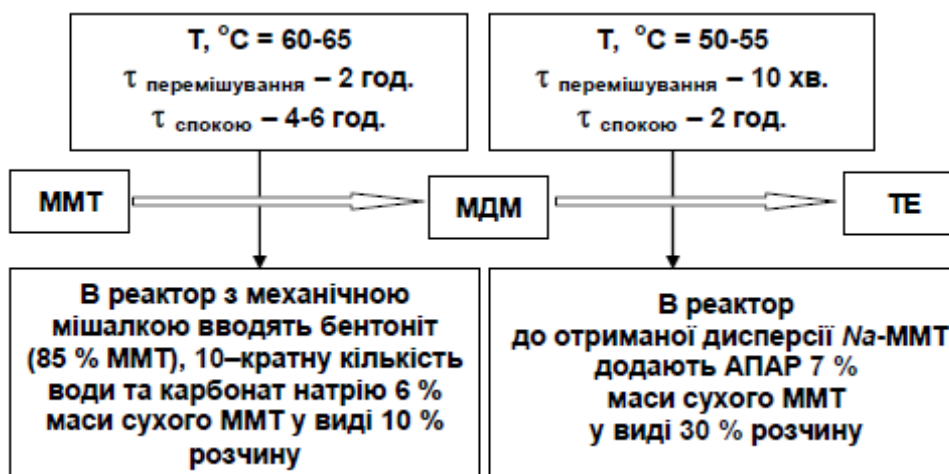


Рисунок 4.16 – Схема синтезу твердого емульгатора

природних жирів та олій, що стабілізовані твердим емульгатором. Використання органо-мінеральної дисперсії як емульгатора природних жирів і олій суттєво підвищує агрегативну стійкість жирувальних емульсій та знижує міжфазний поверхневий натяг її складових (рис. 4.17) в разі отримання твердого емульгатора при витратах, відповідно: *Na*-ММТ на рівні 17-23 % маси жирувальних сполук та аніонної ПАР 6-8 % маси мінералу [238].

Зміна колоїдно-хімічних властивостей дослідних жирувальних емульсій (табл. 4.21) обумовлена специфічною дією твердого емульгатора [210]. Модифікація мінеральної дисперсії викликає просторове структуроутворення за рахунок взаємодії гідрофільних радикалів аніонної ПАР з катіонзарядженими ребрами частинок монтморилоніту. При цьому площинна поверхня частинок зберігає аніонний характер, що викликає створення «каркасу» та дає змогу отримати стабільну в часі мінеральну дисперсію. В такому стані органо-мінеральна дисперсія має властивості твердого емульгатора. При взаємодії з жирувальним матеріалом гідрофобний радикал аніонної ПАР спрямований до поверхні жирувальної краплі, а її

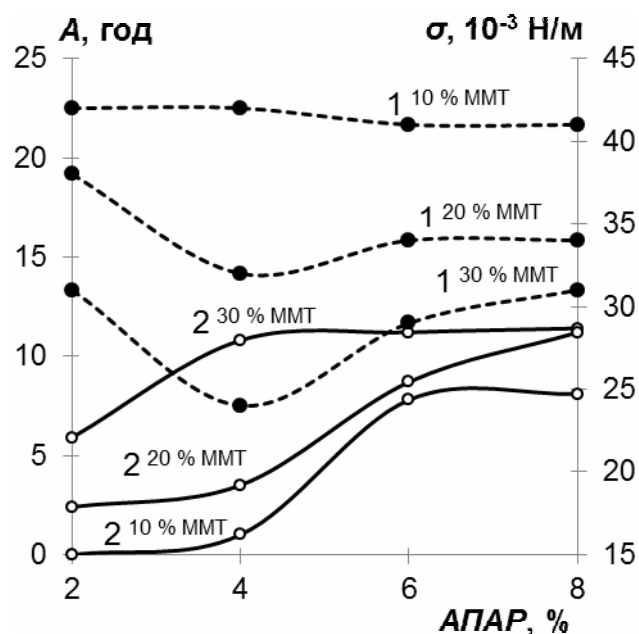


Рисунок 4.17– Залежність поверхневого натягу (1) і агрегативної стійкості (2) емульсій соняшникової олії від витрат дисперсій монтморилоніту і аніонної ПАР маси жиру

гідрофільна частинка сорбується на гідрофільній поверхні монтморилоніту [237].

**Таблиця 4.21 – Колоїдно-хімічні властивості  
5 % жирувальних емульсій, одержаних з використанням  
20 %\* мінерального емульгатора**

Вариант	Жирувальна компонента	Агрегативна стійкість, год.	Поверхневий натяг, $10^{-3}$ Н/м	Кінетична в'язкість, $10^{-3}$ м <sup>2</sup> /с
1	риб'ячий жир	10,2	30	2,8
2	соняшникова олія	9,8	34	2,9
3	яловичий жир	11,8	32	3,5
4	суміш жирів	10,5	31	3,0
5к	Provol BA	2,5	38	2,1

\* маси жирувальної складової

Такий механізм модифікації жирувальних речовин обумовлює утворення просторової жирувально-мінеральної структури, чим можна пояснити суттєве підвищення агрегативної стійкості та кінетичної в'язкості емульсій природних жирів і олій порівняно з емульсією, отриманою шляхом емульгування жирувального матеріалу «Provol BA» фірми «Zschimmer & Schwarz GMBH & Co» (Німеччина) і неіоногенного ПАР «Савенол NWP» (Україна) відповідно в кількості 8 і 0,8 % маси струганого напівфабрикату. При цьому відбувається солюбілізація жирових речовин за рахунок суттєвої гідрофілізації поверхонь роздрібнених крапель, що виражається у зменшенні поверхневого натягу дослідних емульсій та свідчить про високі емульгуючі властивості твердих емульгаторів. Частково це підтверджено наведеним нижче аналізом розміру частинок жирувальних емульсій (рис. 4.18).

Слід відмітити, що розподіл частинок за розмірами в емульсіях природних жирів і олій, що стабілізовані органо-мінеральною дисперсією монтморилоніту, має полімодальний характер, який визначається наявністю двох піків в гістограмах (рис. 4.18).

Отже емульсії на основі рибучого жиру, соняшникової олії, яловичого жиру та суміші природних жирів є полідисперсними, при чому перший пік розподілу відповідає фракції частинок емульсії розмірністю 1,02-2,08 мкм (табл. 4.22).

Вміст, %

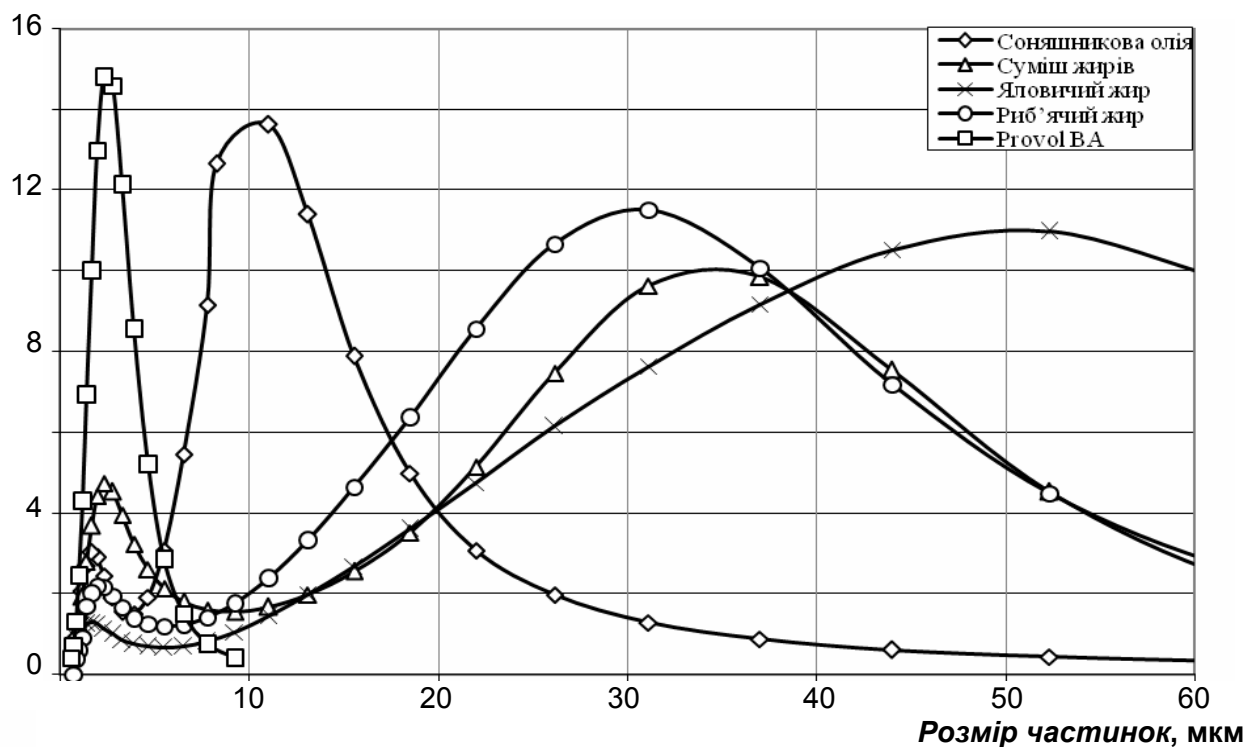


Рисунок 4.18 – Розподіл за розмірами частинок жирувальних емульсій

Таблиця 4.22 – Розмірність частинок 10 % жирувальних емульсій

Варіант	Жирувальна компонента	Характер розподілу	Кількість фракцій	Відсоткова доля фракції, %	Середній розмір частинок фракції, мкм
1	риб'ячий жир	полі-модальний	2	13* / 87	1,28* / 29,84
2	соняшникова олія		2	16 / 84	1,02 / 9,46
3	яловичий жир		2	8 / 92	1,31 / 49,35
4	суміш жирів		2	34 / 66	2,08 / 29,67
5к	Provol BA	моно-модальний	1	100	2,21

\* – відповідає першому піку на гістограмі розподілу частинок

Відсоткова доля таких частинок в дослідних емульсіях становить 8-34 %. Фракція частинок емульсії розмірністю 9,46-49,35 мкм відповідає 66-92 % загальної їх кількості. Ймовірно, перший пік вказує на розмір елементарних частинок в емульсіях, тоді як інший – характеризує розмір агрегатів емульсованих частинок, що утворені в результаті просторового структуроутворення в емульсіях. Це також підтверджено їх колоїдно-хімічними показниками агрегативної стійкості та кінетичної в'язкості. Полідисперсний стан жирувальних емульсій дозволяє одночасно впливати на різні структурні рівні колагену дерми напівфабрикату і комплексно формувати його структуру [3, 237].

Для емульсії технічного жирувального матеріалу характер розподілу частинок за розмірами – мономодальний, визначається наявністю одного піку і вказує на присутність в емульсії частинок, переважно, розміром 2,21 мкм (рис. 4.18, табл. 4.22). Слід відмітити, що розмір елементарних частинок дослідних емульсій дещо менший, а їх агрегативна стійкість практично в 4 рази вища порівняно з показниками емульсії технічного жирувального матеріалу.

Подальший аналіз ефективності застосування емульсій природних жирів і олій, що стабілізовані органо-мінеральною дисперсією, наведено в табл. 4.23.

**Таблиця 4.23 – Фізико-хімічні показники напівфабрикату, отриманого з використанням 6 % органо-мінеральної дисперсії**

Показник		Варіант жирування				
		1	2	3	4	5к
Вихід шкіри, % струганого напівфабрикату	за площею	99,6	99,5	98,7	100,2	95,6
	за товщиною	107,5	107,3	108,2	108,4	102,3
Жорсткість за ПЖУ-12М, Н		0,219	0,231	0,252	0,223	0,264
РЕОР за шарами, %*	лицьовий	6,6	6,7	6,8	6,7	5,5
	середній	5,6	5,8	5,2	5,6	4,1
	бахтармянний	6,1	6,4	6,4	6,5	6,1
РЕОР середнього шару, % вмісту лицьового шару		84,9	86,6	76,5	83,6	74,5

\* – в перерахунку на суху речовину

Для досліджень ефективності використання отриманих жирувальних емульсій в технологічному процесі було скомплектовано 5 груп зразків розміром 100×150 мм з бичини легкої хромового дублення товщиною після стругання 1,7-1,8 мм, отриманих за діючої технологією [100].

За органолептичною оцінкою зразки, що прожировані дослідними емульсіями (варіанти 1-4) та емульсією Provol VA, характеризувались пластичністю, повнотою, відсутністю замащування лицьової та бахтармяної поверхні напівфабрикату. В разі використання дослідних емульсій зразки були добре наповненими, з об'ємною та чітко вираженою зернистістю лицьової поверхні.

Використання емульсій природних жирів і олій в емульсійному жируванні напівфабрикату хромового дублення сприяє зростанню виходу дослідних шкір за площею і товщиною порівняно з контрольними відповідно на 3,1-4,6 і 5,0-6,1 %. Присутність в складі жирувальної емульсії модифікованого монтморилоніту, як емульгатора, сприяє наповнюванню напівфабрикату та підвищує формування його

волокнистої структури. При цьому зменшується жорсткість дослідних зразків до 0,219-0,252 Н порівняно з контрольними, особливо при використанні для жирування напівфабрикату емульсій рибачого жиру та суміші жирів. Аналіз розподілу жирувальних речовин за шарами вказує на відмінності для дослідних та контрольних зразків. Ймовірно, при інтенсивному динамічному впливі в умовах емульсійного жирування відбувається руйнування агрегованих частинок дослідних жирувальних емульсій до мінімальних розмірів, внаслідок чого покращується дифузія їх в структуру дерми. Це підтверджено розподілом речовин, що екстрагуються органічними розчинниками за шарами готової шкіри (табл. 4.23). Також дослідні зразки характеризуються дещо більшим вмістом незв'язаних жирувальних сполук в середньому шарі 76,5-86,6 % їх вмісту в лицьовому шарі, що свідчить про більш рівномірний розподіл жирувальних речовин в структурі дерми порівняно з контрольним варіантом.

В цілому, позитивний технологічний вплив застосування емульсій природних жирів і олій, отриманих з використанням як емульгатора модифікованої дисперсії монтморилоніту, на експлуатаційні властивості шкіри [244] дозволяє розширити сировинну базу отримання жирувальних матеріалів і емульгаторів для емульсійного жирування напівфабрикату хромового дублення в шкіряному виробництві.

З метою отримання готової шкіри з високими експлуатаційними властивостями доцільним було оптимізувати склад жирувально-наповнювальної композиції. Серед раціональних способів оптимізації хіміко-технологічних процесів з кількома вхідними змінними є багатокритеріальний метод з використанням узагальненої функції бажаності на основі отриманих поліноміальних моделей [245-249]. На відміну від існуючих раніше підходів до постановки експерименту з використанням системи автоматичного планування і обробки експериментальних даних [248], яка не має аналізу в компромісній ділянці, багатокритеріальна оптимізація дозволяє отримати значення параметрів технологічного процесу, які відповідають оптимальним значенням вихідних змінних.

Розробка технологічного режиму емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату включала пошук компромісної області цього процесу з встановленням витрат окремих інгредієнтів жирувально-мінеральної композиції – природних жирів і олій, в тому числі продукту переробки шкіряної сировини – яловичого жиру, що стабілізовані модифікованими дисперсіями монтморилоніту, для отримання підвищених експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів.

Відомо, що введення в шкіру жирувальних речовин сприяє підвищенню еластичності та водостійкості готових виробів. Дифузія та рівномірне розподілення жирувальних речовин в структурі дерми обумовлює також підвищення виходу площі готових шкір і межі міцності при розтягуванні та багаторазовому згинанні. В зв'язку з цим при плануванні експерименту для дослідження ефективності емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату жирувально-мінеральною композицією вхідними змінними були:

$X_1$  – витрата жиру, % маси струганого напівфабрикату;

$X_2$  – витрата модифікованого монтморилоніту, % маси жиру;

$X_3$  – витрата аніонної ПАР, % маси мінералу.

Ефективність використання жирувально-мінеральної композиції визначено за вихідними параметрами:

$y_1$  – вихід шкіри за площею, % площі напівфабрикату;

$y_2$  – загальний вміст жиру в шкірі, %;

$y_3$  – жорсткість, Н/м.

Попередні дослідження впливу складових жирувально-мінеральної композиції на вихідні змінні дають можливість встановити область постановки експерименту. При цьому центр плану знаходиться в точці з координатами  $X_1, X_2, X_3$ , відповідно 9, 20, 25 та інтервалами варіювання – 3, 9, 5.

Як жирувальні речовини використано суміш природних жирів і масел – яловий жир, соняшникову олію і риб'ячий жир у співвідношенні, мас. %: 20, 35, 45 [236]. Показник загального вмісту жиру в готовій шкірі визначали як суму показника зв'язаного жиру та РЕОР [250, 251].

Для досліджень ефективності використання розроблених жирувальних емульсій в технологічному процесі було скомплектовано 20 дослідних груп по 7 зразків в кожній розміром 100×150 мм з напівфабрикату бичини легкої хромового методу дублення товщиною 1,7-1,8 мм після стругання, отриманого за діючої технологією публічного АТ «Чинбар», м. Київ [100].

Для планування процесу емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату та оптимізації складу жирувально-мінеральної композиції використано центрально-композиційний ротатабельний план, а пошук оптимального проведення процесу здійснено за функцією бажаності запропонованої Харингтоном [243, 246].

Результати поставленого експерименту за планом табл. 4.24 з урахуванням центра плану та інтервалів варіювання наведено в таблиці 4.24.

Таблиця 4.24 – План ЦКРП 2-го порядку в кодованій формі

Факто р	Експериментальна точка																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$x_1$	-	+	-	+	-	+	-	+	$-\alpha$	$+\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_2$	-	-	+	+	-	-	+	+	0	0	$-\alpha$	$+\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_3$	-	-	-	-	+	+	+	+	0	0	0	0	$-\alpha$	$+\alpha$	0	0	0	0	0	0

Примітка. Відповідно до плану знаком «+» і «-» позначено рівні: верхній +1, нижній -1.

Таблиця 4.25 – Результати експерименту

Вихідні змінні	Експериментальна точка																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$y_1$	100,1	104,7	106,5	106,8	103,0	106,1	105,0	106,0	102,0	105,7	101,9	104,3	105,0	106,1	105,9	105,8	105,1	105,1	105,6	105,4
$y_2$	2,9	6,3	4,6	8,7	3,9	7,3	4,7	8,6	2,6	8,9	3,8	6,6	6,3	6,6	6,1	6,4	6,2	6,5	6,3	6,2
$y_3$	24,8	22,1	21,5	18,2	23,0	21,4	20,8	18,4	25,3	19,5	24,6	19,5	20,5	18,8	19,1	19,7	19,4	19,3	19,4	19,6

Результати комп'ютерних розрахунків значущість коефіцієнтів отриманих регресійних рівнянь, похибки експерименту та адекватність їх експериментальним даним наведено в табл. 4.26, 4.27, 4.28.

Таблиця 4.26 – Коефіцієнти і розрахункові значення критерію Стьюдента

$b_{ij}$	Модель – $y_1$		Модель – $y_2$		Модель – $y_3$	
	$B_{ij}$	$t_p$	$B_{ij}$	$t_p$	$B_{ij}$	$t_p$
$b_0$	105,46	735,82	6,28	104,61	19,455	262,96
$b_1$	1,1146	12,008	1,8595	46,685	-1,4465	25,014
$b_2$	1,0571	11,388	0,79879	20,055	-1,536	26,563
$b_3$	0,28191	3,0371	0,18339	4,6042	-0,42902	7,4191
$b_{12}$	-0,8	6,5964	0,15	2,8823	—	—
$b_{13}$	—	—	-0,025	0,48038	0,25	3,3089
$b_{23}$	-0,825	6,8026	-0,25	4,8038	0,25	3,3089
$b_{11}$	-0,43224	4,7836	-0,16655	4,2953	1,0067	17,972
$b_{22}$	-0,69741	7,7181	-0,361	9,3103	0,88292	15,763
$b_{33}$	0,16879	1,868	0,080938	2,0874	—	—

**Таблиця 4.27 – Визначення адекватності моделі експериментальним даним**

Моделі	$y_1$	$y_2$	$y_3$
Похибка експерименту – $s^2_{експ.}$	0,11767	0,021667	0,045667
Критерій Стюдента табл. – $t_T$ (5, 5%)	2,57	2,57	2,57
Дисперсія адекватності – $s^2_{ад.}$	0,559	0,027	0,1739
Критерій Фішера розрахунковий – $F_p$	4,7579	1,2751	3,8087
– табличний – $F_T$ ( $f_{ад.}, f_0, 5\%$ )	4,9503(6;5)	5,0503(5;5)	4,87599(7;5)

**Таблиця 4.28 – Відповідність моделей експериментальним даним**

№	$y_1$	$\hat{y}_1$	$y_2$	$\hat{y}_2$	$y_3$	$\hat{y}_3$
1	100,1	100,42	2,9	2,8666	24,8	25,256
2	104,7	104,25	6,3	6,3357	22,1	21,863
3	106,5	105,79	4,6	4,6642	21,5	21,684
4	106,8	106,42	8,7	8,7333	18,2	18,291
5	103	102,64	3,9	3,7834	23	23,398
6	106,1	106,46	7,3	7,1525	21,4	21,005
7	105	104,7	4,7	4,581	20,8	20,826
8	106	105,33	8,6	8,5501	18,4	18,433
9	102	102,36	2,6	2,6815	25,3	24,735
10	105,7	106,11	8,9	8,9362	19,5	19,869
11	101,9	101,71	3,8	3,9155	24,6	24,535
12	104,3	105,27	6,6	6,6023	19,5	19,369
13	105,0	105,46	6,3	6,2005	20,5	20,176
14	106,1	106,41	6,6	6,8173	18,8	18,733
15	105,9	105,46	6,1	6,28	19,1	19,455
16	105,8	105,46	6,4	6,28	19,7	19,455
17	105,1	105,46	6,2	6,28	19,4	19,455
18	105,1	105,46	6,5	6,28	19,3	19,455
19	105,6	105,46	6,3	6,28	19,4	19,455
20	105,4	105,46	6,2	6,28	19,6	19,455

Оскільки розрахункові значення критерію Фішера є меншими за їх табличні значення (за рівня значущості 0,05) отримані моделі адекватно описують досліджений процес емульсійного жирування шкіряного напівфабрикату.

Після реалізації такого факторного експерименту отримано математичні моделі для кожної вихідної змінної, які адекватно описують процес емульсійного жирування хромового напівфабрикату і мають такий вид:

$$\hat{y}_1 = 105,46 + 1,1146x_1 + 1,057x_2 + 0,28191x_3 - 0,8x_1x_2 - 0,825x_2x_3 -$$

$$\begin{aligned}
 & -0,43224x_1^2 - 0,69741x_2^2 + 0,16879x_3^2; \\
 \hat{y}_2 &= 6,28 + 1,8595x_1 + 0,79879x_2 + 0,18339x_3 - 0,15x_1x_2 - 0,025x_1x_3 - \\
 & - 0,25x_2x_3 - 0,16655x_1^2 - 0,361x_2^2 + 0,080938x_3^2; \\
 \hat{y}_3 &= 19,455 - 1,4465x_1 - 1,536x_2 - 0,42902x_3 + 0,25x_1x_3 + 0,25x_2x_3 + \\
 & + 1,0067x_1^2 + 0,88292x_2^2,
 \end{aligned}$$

де  $\hat{y}_i$  – прогнозовані значення вихідної змінної за  $j$  моделлю.

Отримані моделі використано для пошуку оптимального режиму процесу жирування-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Оптимальний режим отримано за методом сканування з кроком 0,01 в межах  $-1,68 \dots +1,68$ .

Значення функції бажаності в оптимальній точці дорівнює 0,83252, кількість обчислень значень функції – 39304 разів.

Стабілізуючи один фактор на оптимальному рівні, а вихідні змінні в діапазоні їх технологічних значень від мінімуму до максимуму можна отримати компромісну ділянку [243], будуючи ізолінії функції бажаності – оптимальну ділянку ведення процесу. Так, якщо фактор витрата аніонного ПАР стабілізовано на мінімальному рівні  $-1,68$ , то отримана компромісна ділянка (рис. 4.19) передбачає витрати матеріалів в оптимальному режимі. При цьому вектор керування технологічним процесом знаходиться в точці з координатами:  $x_1 = 1,32$ ,  $x_2 = 1,22$ , що в натуральних величинах витрати компонентів композиції становлять: жиру  $\approx 7,8$  % маси струганого напівфабрикату, модифікованого монтморилоніту  $\approx 23,5$  % маси жиру, аніонного ПАР  $\approx 16,5$  % маси мінералу.

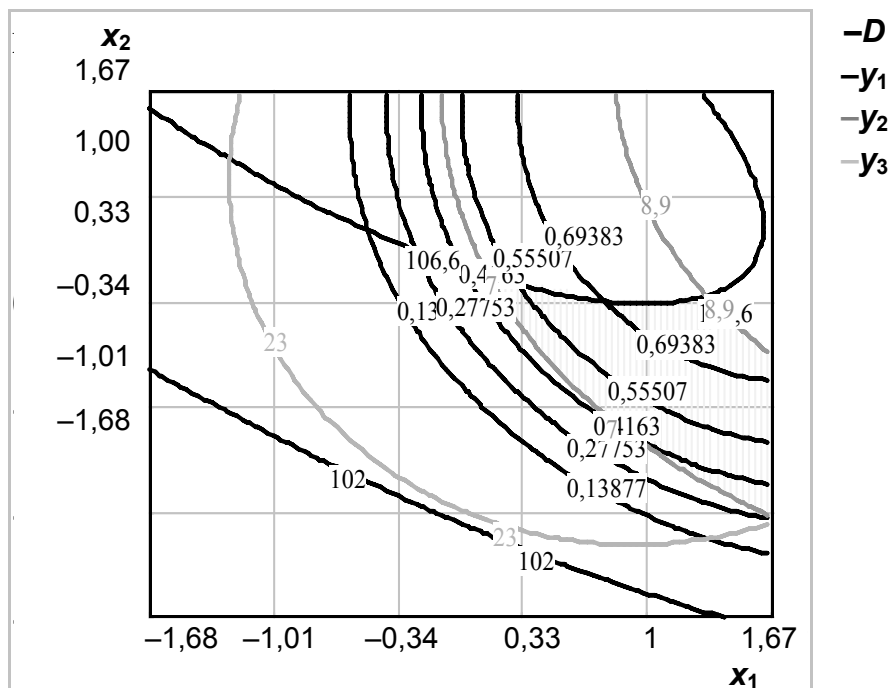


Рисунок 4.19 – Компромісна ділянка витрат матеріалів для жирування-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Отже, в результаті проведених досліджень отримано оптимальний склад жирувально-мінеральної композиції для шкіряного напівфабрикату, що містить яловичий жир, соняшникову олію та риб'ячий жир у масових співвідношеннях 1 : 1,75 : 2,25, модифікований монтморилоніт і аніонну поверхнево-активну речовину в кількостях, відповідно, % маси: напівфабрикату – 7,8, жирувальних речовин – 23,5, алюмосилікатного мінералу – 16,5. При цьому вихід площі становить 106,8 %, загальний вміст жиру в шкірі – 9,6 % та її жорсткість – 18,4 Н/м.

Таким чином, для розробки технології емульсійного жирування-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням твердого емульгатора на основі модифікованого монтморилоніту, визначено варіанти жирувально-мінеральних композицій, що включають: яловичий жир, соняшникову олію та риб'ячий жир, модифікований монтморилоніт і аніонну поверхнево-активну речовину.

Оптимальний склад жирувально-мінеральної композиції та витрати жирувальної складової маси напівфабрикату покладено в основу технології емульсійного жирування з використанням твердого емульгатора – модифікованої дисперсії монтморилоніту. Ця технологія передбачає обробку шкіряного напівфабрикату після фарбування. Для шкір чорного кольору передбачається проведення жирування на новій чи відпрацьованій фарбувальній рідині. Для шкір кольорових та незафарбованих жирування проводиться на свіжоприготовленій робочій рідині.

Для проведення емульсійного жирування в дослідно-виробничих умовах жирувально-мінеральною композицією було скомплектовано дві партії напівфабрикату хромового дублення у кількості 20 шт. кожна з бичини легкої товщиною після стругання 1,5-1,6 мм. Обробка напівфабрикату включаючи фарбування (рис. 4.20) виконувалась на половинках напівфабрикату за існуючою технологією виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби [100]. Розроблена технологія відрізнялась від існуючої використанням жирувально-мінеральної композиції оптимального складу, отриманої з природних матеріалів.

Подальші обробки, а також сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси виконувались однаково для дослідної і контрольної партій за технологічною схемою виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби [100].

Шкіри, що отримані за розробленою технологією (табл. 4.29) порівняно зі шкірами, отриманими за діючою технологією, мають більш високі фізико-механічні показники, відрізняються покращеними



Рисунок 4.20 – Технологічна схема емульсійного жирування напівфабрикату

гігієнічними властивостями і характеризуються вищою еластичністю. Ймовірно, жирувально-мінеральна композиція забезпечує більший пластифікуючий вплив на структуру дерми. Присутність мінеральної складової в жирувальній композиції сприяє глибшому проникненню жирувальних частинок дисперсії в наноструктуру шкіряного напівфабрикату, що ефективно формує його структуру.

Таблиця 4.29 – Фізико-хімічні властивості шкіри для верху взуття

№	Показник	Технологія	
		розроблена	діюча
1	Товщина, мм	1,71	1,64
2	Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,632	0,675
3	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,26	1,94
4	Напруга при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	2,05	1,71
5	Видовження при напруженні 10 МПа, %	33,6	29,3
6	Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,226	0,295
7	Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
	– оксиду хрому	4,67	4,51
	– мінеральних речовин	6,62	5,81
	– РЕОР	7,64	6,51
	– зв'язаних жирувальних речовин	2,41	1,87

Продовження таблиці 4.29

8	Температура зварювання, °С	109	107
9	Паропроникність, відносна, %	22,4	20,5
	– абсолютна, мг/см <sup>2</sup> год.	1,67	1,52
10	Пароємність за 1 год., %	0,51	0,45
11	Гігроскопічність, %	13,4	14,8
12	Вологовіддача, %	11,5	10,8
13	Стійкість покривної плівки до		
	– багаторазового згинання, бали – мокрого тертя, оберти	4 625	4 411
14	Адгезія покривної плівки, Н/м, в сухому стані	387	245
	– в мокрому стані	192	134
15	Витрати сировини на 100 м <sup>2</sup> готових шкір, %	96,9	100,0

Таким чином, розроблена технологія жирування напівфабрикату еластичних шкір для верху взуття, що передбачає заміну імпортованих жирних матеріалів композицією на основі вторинних ресурсів шкіряного виробництва і природних глинистих мінералів – модифікованого монтморилоніту. Нова технологія забезпечує формування шкіряного матеріалу, який відповідає вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», при економії високо вартісної білкової сировини на 3,1 %. Використання розробленої технології дає змогу знизити собівартість продукції.

Емульсійне жирування шкіряного напівфабрикату знаходить також широке використання і у виробництві гідрофобних шкір з високими водостійкими властивостями. Після, практично повного, виключення юхтових шкір із шкіряного виробництва в зв'язку з надмірним вмістом жирних матеріалів, актуальним є розробка гідрофобних композицій для отримання шкір з достатньо високими експлуатаційними властивостями.

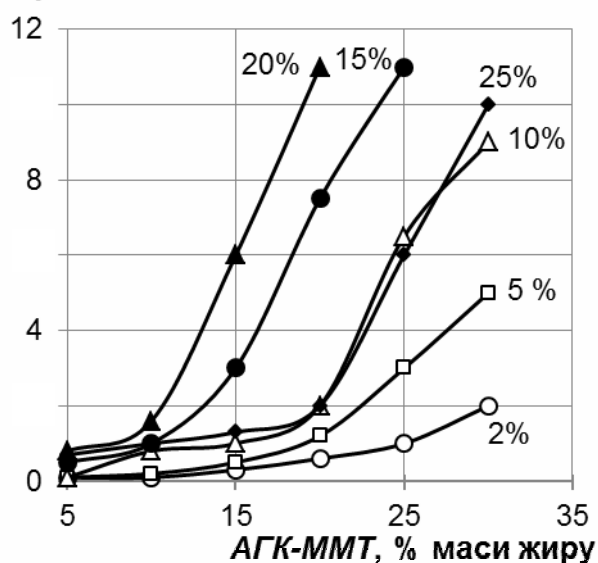
Найбільш поширеними залишаються способи жирування-гідрофобізації з використанням гідрофобних жирувальних матеріалів на основі синтетичних жирних кислот фракції  $C_{16-25}$  та їх миль [252]. В даному випадку, для виконання емульсійного жирування-гідрофобізації актуальним є вибір емульгатора. При цьому включення у жирувально-гідрофобну композицію поверхнево-активних речовин заздалегідь обумовлює зниження водостійкості готових шкір. Також використання великої кількості карбонових кислот та їх миль через високу в'язкість жирувальної композиції зменшує ступінь зв'язування її складових компонентів з волокнами дерми напівфабрикату, що теж знижує ефект гідрофобності.

З урахуванням позитивних результатів використання для емульсійного жирування напівфабрикату розроблених жирувально-мінеральних композицій (табл. 4.23), в їх складі був використаний твердий емульгатор сумісно з олеїною кислотою і твердими парафінами [253]. Фізико-хімічна неоднорідність поверхні частинок мінералу, яка забезпечує утворення в поверхневому шарі крапель масла коагуляційних структур, може бути досягнута тільки за умов гідрофобізації окремих ділянок поверхні частинок абсорбційними шарами, в даному випадку, в результаті додавання олеїнової кислоти в масляну фазу і монтморилоніту, що модифікований гідроксохромовими чи алюмінійгідроксокомплексними сполуками, у водне середовище з наступним утворенням олеату алюмінію.

В результаті використання АГК-ММТ, природних жирів і масел<sup>5</sup>, олеїнової кислоти та парафіну була досліджена стійкість отриманих емульсій в залежності від вмісту твердого емульгатора за умов сталого співвідношення об'ємів рідких фаз «вода : масло» як 10 : 1, при наявності в системі органічних домішок олеїнової кислоти, що представлено на рис. 4.21 [234, 235].

За результатами проведених досліджень агрегативної стійкості було встановлено, що стійкі емульсії можуть бути отримані при певній кількості олеїнової кислоти [253]. Введення в жирувальну складову олеїнової кислоти суттєво змінює умови емульсування через утворення на поверхні крапель олеату натрію, який у водяному середовищі гідрофобізує частинки монтморилоніту в результаті хемосорбції. Часткова гідрофобізація частинок ММТ може відбуватись внаслідок безпосередньої адсорбційної взаємодії поверхні частинок з олеїною кислотою і їх з'єднанні з поверхнею краплі масла.

**Агрегативна стійкість, год.**

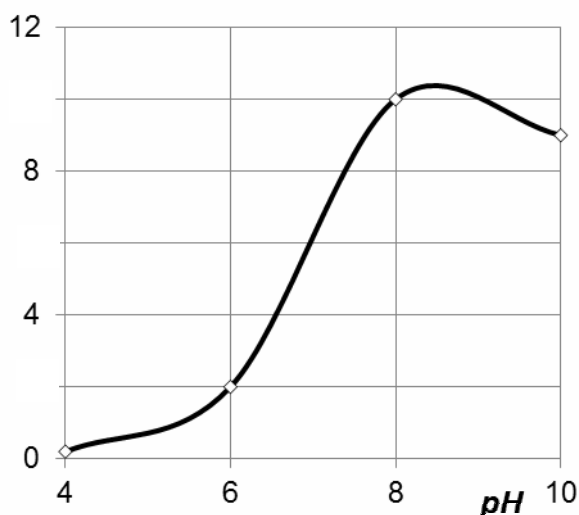


**Рисунок 4.21 – Залежність агрегативної стійкості 10% жирувальних емульсій від витрат ММТ**

<sup>5</sup> Аналогом взята суміш яловичого жиру, соняшникової олії і риб'ячого жиру у співвідношенні масових частин як 20 : 35 : 45.

Стійкість жирувальної емульсії тим більше, чим вище витрати олеїнової кислоти в межах 15-20 %. Зменшення витрат олеїнової кислоти до 10 % чи подальше збільшення її до 25 % маси жирувальних речовин призводить до отримання стійких емульсій при підвищенні витратах АГК-ММТ до 30 %, що є додатковим фактором емульгуючої і стабілізуючої дії емульгатора та забезпечення підвищеної агрегативної стійкості емульсій

**Агрегативна стійкість, год.**



**Рисунок 4.22 – Залежність агрегативної стійкості 10 % жирувальних емульсій від pH середовища**

в часі. Слід відмітити, що ефект сильної стабілізації емульсій відбувається тільки в чітко визначених межах pH водяної дисперсії, в якій можливо виникнення не повністю заміщених алюмінієвих миль основного характеру, мономолекулярні шари яких мають підвищену стабільність (рис. 4.22).

Враховуючи те, що отримані емульсії передбачається використовувати для гідрофобізації структурних елементів шкіряного напівфабрикату, було досліджено їх гідрофільність шляхом вимірювання крайового кута змочування сформованої таблетки гідрофобного

складу. В результаті досліджень встановлено, що краплина води не змочує поверхні ( $\Theta > 90^\circ$ ) і не проникає в середину до повного висихання. Отже, можливо відбувається гідрофобізація поверхні монтморилоніту за рахунок зв'язку алюмінію з карбоксилем олеїнової кислоти, тобто утворення олеату алюмінію на поверхні частинок монтморилоніту. Отриманий таким чином емульгатор утворює захисний шар, в якому олеїнова кислота зв'язана з основними сполуками алюмінію, що фіксовані, в свою чергу, частинками монтморилоніту.

Для дослідження застосування гідрофобних сумішей у виробництві шкіри та встановлення рівня їх водостійкості були отримані композиції різного хімічного складу (табл. 4.30) і встановлені фізико-хімічні властивості одержаних з їх використанням шкіряних матеріалів.

Жирувально-гідрофобні композиції з гідрофобним ефектом (ЖМК-Г) отримуються у дві стадії. На першій стадії задану кількість природного ММТ заливають 5-кратною кількістю води температури 45-50 °С при перемішуванні, додають 6 % маси ММТ карбонату натрію у виді 10 % розчину і через 1,5-2 год. набухання мінералу систему перемішують

протягом 10 хв. до утворення стійкої суспензії. При перемішуванні в суспензію додають 80 % маси ММТ алюмокалієвих галунів у виді 20 % розчину при 60-65 °С і через 0,5 год. коригують рН карбонатом натрію до 7,8-8,2.

**Таблиця 4.30 – Жирувально-гідрофобні композиції при співвідношенні жирової компоненти<sup>6</sup> і твердого емульгатора<sup>7</sup> 1:2 та олеїнової кислоти і парафіну 3,33:1**

Жирова складова	Співвідношення між природними жирами за варіантами						
	1	2	3	4	5	6	7
соняшникова олія	1	0	0	1	1	0	0,78
риб'ячий жир	0	1	0	0	1	1	1
яловичий жир	0	0	1	1	0	1	0,44

На другій стадії отриману суспензію *Na-Al*-ММТ нагрівають до 60-65 °С і в неї поступово додають попередньо підігріту до 60-65 °С суміш жирувальних матеріалів, олеїнової кислоти і твердих парафінів. Після перемішування протягом 5 хв. утворюється однорідна емульсія з рН 7,8-8,2. Агрегативна стійкість 5 % емульсії має бути не менше 2 год.

Отримані гідрофобні композиції використали при емульсійному жируванні струганого напівфабрикату хромового методу дублення товщиною 1,5-1,6 мм, отриманого з бичини легкої, за діючою методикою [100]. За варіантами композицій для жирування-гідрофобізації були скомплектовані 8 груп<sup>8</sup> по 7 зразків у кожній розміром 80×140 мм. Емульсійне жирування-гідрофобізацію напівфабрикату хромового дублення виконували після його додублювання ОСХ, нейтралізації бікарбонатом і форміатом натрію, промивання, додублювання-наповнювання рослинним дубителем каштану та акриловим полімером Tergotan РМВ фірми «Clariant» (Польща). Витрати жирувальних матеріалів запропонованих жирувально-гідрофобних композицій становили 7,8 % живорой композиції на масу струганого напівфабрикату.

Використання запропонованих гідрофобних композицій передбачає обов'язкове виконання двохстадійної фіксуєчої обробки (рис. 4.23).

<sup>6</sup> Жирова компонента включає соняшкову олію, рибацький жир, олеїнову кислоту і парафін.

<sup>7</sup> Твердий емульгатор *Na-Al*-ММТ і воду.

<sup>8</sup> Група 8 – контрольна, обробка якої виконувалась за діючою на АТ «Чинбар» методикою виробництва гідрофобних шкір з використання гідрофобного жиру Dolagen НFM фірми «Zschimmer & Schwarz» (Німеччина).



Рисунок 4.23 – Технологічна схема емульсійного жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату

Першу фіксуючу обробку виконували на відпрацьованому жирувальному розчині алюмокалієвими галунами з подальшим введенням мурашиної кислоти. Наступну фіксуючу обробку виконували хромовим дубителем при температурі 40 °С з витратою 0,6-0,8 %  $Cr_2O_3$  маси струганого напівфабрикату. При цьому закріплення жирової композиції на волокнистій структурі напівфабрикату ОСХ забезпечує додаткове підвищення водостійкості одержаного шкіряного матеріалу. Цей ефект обумовлений гідрофобізацією наночастинок монтморилоніту продуктами взаємодії сполук алюмінію і олеїнової кислоти та утворенням хромових миль олеїнової кислоти, які також можуть бути загущувачами для масляної фази в структурі дерми і це запобігає міграції молекул і частинок масла в шкіряному матеріалі при експлуатації виробів і тим самим сприяє їх довговічності.

Жирування-гідрофобізація шкіряного напівфабрикату запропонованими композиціями з використанням суспензії  $Na-Al$ -ММТ, натуральних природних жирів і масел у суміші з гідрофобними домішками олеїнової кислоти і парафінів дозволяє отримати гідрофобні шкіряні матеріали з достатньо високими водостійкими характеристиками (табл. 4.31, варіанти 2, 3, 6, 7), що перебувають на рівні шкір контрольованого варіанту, при обробці яких використані імпортовані жирувальні матеріали.

Таблиця 4.31 – Фізико-хімічні властивості гідрофобних шкір

Показники	Варіанти складу жирувальних сумішей							
	1	2	3	4	5	6	7	8к
Водопромокання в динамічних умовах, хв.	180	210	220	200	190	200	210	210
Водопроникність в статичних умовах, мл/см <sup>2</sup> за год.	0,044	0,04	0,035	0,043	0,054	0,038	0,039	0,04
Намокання в статичних умовах через 2 год., %	22	20	18	22	23	22	20	21
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> за год.	505	464	487	495	502	484	500	435
Паропроникність, %	24	22	23	21	22	21	22	18
Волога*, %	13,5	13,4	12,9	13,1	13,2	13,1	13,5	13,8
Вміст РЕОР*, %	8,7	8,8	8,8	8,4	8,6	8,5	8,7	8,2
Межа міцності при розриванні, МПа	2,1	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	1,9
Видовження при навантаженні 10 МПа, %	32,2	32,5	32,8	30,2	31,4	31,2	31,8	31,1

\* – в перерахунку на абсолютно суху речовину

Як видно з наведених даних найвища стійкість до водопромокання у динамічних умовах характерна для готової шкіри при використанні тільки яловичого жиру чи у суміші з іншими жирувальними матеріалами в складі гідрофобної композиції.

Таким чином, використання запропонованих гідрофобізуючих композицій дозволяє отримати шкіряні матеріали з високими показниками стійкості до намокання і водопромокання, зберігаючи при цьому достатні гігієнічні властивості. За комплексом фізико-хімічних показників і гідростійкості перспективними можна вважати шкіри, що отримані з використанням яловичого жиру чи його суміші з соняшниковою олією і риб'ячим жиром у масовому співвідношенні 20:35:45. Застосування нового твердого емульгатора дозволяє знизити собівартість виробництва гідрофобних шкір, розширити сировинну базу для отримання емульгаторів та замінити імпорتنі жирувальні матеріали на вітчизняні.

Як видно з наведених даних найвища стійкість до водопромокання у динамічних умовах характерна для готової шкіри при використанні тільки яловичого жиру чи у суміші з іншими жирувальними матеріалами в складі гідрофобної композиції.

Таким чином, використання запропонованих гідрофобізуючих композицій дозволяє отримати шкіряні матеріали з високими показниками стійкості до намокання і водопромокання, зберігаючи при цьому достатні гігієнічні властивості. За комплексом фізико-хімічних

показників і гідростійкості перспективними можна вважати шкіри, що отримані з використанням яловичого жиру чи його суміші з соняшниковою олією і риб'ячим жиром у масовому співвідношенні 20:35:45. Застосування нового твердого емульгатора дозволяє знизити собівартість виробництва гідрофобних шкір, розширити сировинну базу для отримання емульгаторів та замінити імпорتنі жирувальні матеріали на вітчизняні.

Для визначення впливу витрати жирувально-мінеральної композиції, що включає яловичий жир, олеїнову кислоту та парафіни за варантом 3, проведено дослідження фізико-механічних показників зразків, отриманих з бичини легкої хромового дублення за технологією [100], розміром 120×150 мм з напівфабрикату товщиною 1,5-1,6 мм після стругання скомплектованих по 5 у 4 дослідні групи.

Жирування-гідрофобізацію шкіряного напівфабрикату проводили при співвідношенні напівфабрикат : робочий розчин 1:1 і температурі 50-55 °С, рН відпрацьованого жирувального розчину 4,1. Подальшу обробку прожированого шкіряного напівфабрикату виконують за типовою методикою. Одержаний напівфабрикат має незамащену лицьову поверхню.

Вплив витрати жирувальної композиції на фізико-механічні властивості напівфабрикату видно з табл. 4.32. При збільшенні витрат жирувальної композиції дещо зростає межа міцності шкіряного напівфабрикату, підвищується еластичність, а вихід площі досягає максимального значення за витрати композиції ЖМК-Г в кількості 7 % маси струганого напівфабрикату.

Таблиця 4.32 – Фізико-механічні показники готових шкір

№	Показник	Варіанти			
		1	2	3	4
1	Витрата жирувальної складової ЖМК-Г, % маси напівфабрикату	7,8	5	9	7
2	Вихід площі, % площі напівфабрикату	100,1	99,4	100,0	100,4
3	Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,619	0,635	0,617	0,621
4	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,48	2,15	2,39	2,40
5	Напруга при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	2,21	1,95	2,07	2,18
6	Видовження, % при нарузі 10 МПа	34,2	30,7	33,7	33,9
7	Жорсткість за ПЖУ-12М, Н	0,215	0,258	0,222	0,216
8	Адгезія покривної плівки до шкіри, Н/м				
	– мокрої	187	202	164	220
	– сухої	414	432	385	421
9	Вміст на абсолютно суху речовину, %				
	– мінеральних речовин	6,84	6,38	6,82	6,9
	– РЕОР	7,11	5,92	7,91	7,05

Одержаний шкіряний напівфабрикат всіх варіантів жирування за органолептичною оцінкою був достатньо наповненим, рівномірно зафарбований, без пухлинуватості та пухкості. Аналіз результатів дослідження властивостей шкіряного напівфабрикату обробленого композицією ЖМК-Г свідчать, що при 7 % її витраті забезпечується формування шкіряного матеріалу з комплексом високих експлуатаційних властивостей.

Результати дослідно-промислового випробування розробленої технології жирування-гідрофобізації напівфабрикату хромового дублення (рис. 4.23) на публічному АТ «Чинбар» наведені в табл. 4.33. З цією метою для обробки використано дві партії напівфабрикату хромового дублення по 20 шт. кожна з бичини легкої товщиною після стругання 1,5-1,6 мм.

Таблиця 4.33 – Експлуатаційні властивості гідрофобних шкір

№	Показник	Технологія	
		розроблена	діюча
1	Товщина, мм	1,98	1,91
2	Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,697	0,741
3	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,66	2,21
4	Напруга при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	2,11	1,74
5	Видовження при напруженні 10 МПа, %	32,5	37,1
6	Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,32	0,39
7	Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
	– оксиду хрому	5,11	4,89
	– мінеральних речовин	7,26	6,48
	– оксиду алюмінію	0,41	—
	– РЕОР	9,21	8,75
8	Температура зварювання, °С	116	112
9	Паропроникність, %	23,0	19,0
10	Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> за год.	470	430
11	Водопромокання в динамічних умовах, хв.	215	190
12	Водопромокання в динамічних умовах, %	0,4	1,7
13	Водопроникність в статичних умовах, мл/см <sup>2</sup> за год.	0,037	0,079
14	Намокання в статичних умовах через 2 год., %	20	42
15	Стійкість покривної плівки до багаторазового згинання, бали	4	4
16	Адгезія покривної плівки, Н/м, у виді:		
	– сухому	395	364
	– мокрому	198	175
17	Витрати сировини, %	96,3	100,0

Аналіз отриманих результатів свідчить про деяке підвищення ряду фізико-механічних показників гідрофобних шкір порівняно з аналогічними, отриманими за діючою технологією. Особливо це стосується межі міцності при розтягуванні, гігієнічних показників і водопромокання у динамічних умовах.

Таким чином, розроблена технологія жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту, як емульгатора, забезпечує якісне формування структури дерми та отримання шкір, які характеризуються рівномірною прожированістю, наповненістю, еластичністю, високими гігієнічними та експлуатаційними властивостями. Отримані гідрофобні шкіри відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття».

Розроблені технології забезпечують зменшення витрати гідрофобних матеріалів імпортного виробництва, заміну їх жирувальними матеріалами національного виробництва з використанням природних жирів і модифікованого монтморилоніту низької вартості, а також розширити сировинну базу для синтезу емульгаторів. Це забезпечило зменшення витрат сировини на 3,7 % порівняно з існуючою технологією, собівартості шкіряного матеріалу та суттєве зниження технологенного впливу на довкілля.

## **5 МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТАЛОГО РОЗВИТКУ ШКІРЯНОГО ВИРОБНИЦТВА**

Стабільний розвиток підприємств шкіряно-взуттєвої та шкіргалантерейної галузей промисловості визначається їх економіко-екологічною ефективністю. Враховуючи особливості технологій переробки натуральної сировини в поліфункціональні шкіряні матеріали, екологічні аспекти в останнє десятиріччя набули особливо важливого значення у зв'язку з суттєвим погіршенням стану довкілля. В значній мірі це обумовлено Законами України [254-256] щодо стратегії промислового розвитку України на період до 2017 р. і екологічної політики до 2021 р.

Організація ефективного функціонування шкіряного виробництва, конкурентоздатність його продукції як на внутрішньому, так і зовнішньому ринках базується на поєднанні організаційних і технологічних особливостей виробництва шкіряних матеріалів та маркетингово-комунікаційних методів реалізації продукції. В зв'язку з сучасними тенденціями енергоефективності та енергозбереження, особливого значення набуває проблема створення ресурсозбережних екологічно чистих технологій, що базуються на систематичних наукових дослідженнях в сфері управління і організації промислового виробництва, розробки нових фізико-хімічних процесів, стану ринків сировини, шкіряних матеріалів і виробів з них та інноваційної привабливості підприємств.

### **5.1 Основні аспекти організації шкіряного виробництва**

Шкіряна промисловість належить до числа найбільш матеріаломістких галузей, де рентабельність виробництва залежить від ефективного використання сировини, матеріалів, енергії, газу та води. При організації промислового виробництва особливе значення має його технічний рівень, якість продукції, її собівартість та конкурентоспроможність. Технології мають бути ресурсозберігаючими, відповідати мінімальним витратам хімічних реагентів, що суттєво впливає як на собівартість, так і зменшення навантаження на очисні споруди та довкілля.

Собівартість одержаних шкіряних матеріалів суттєво залежить від асортиментних витрат на хімічні матеріали, що поставляються, в основному, іноземними фірмами за відносно високими цінами. У зв'язку з

цим при розробці нових технологій є актуальною їх заміна національними матеріалами природного походження.

Ресурсозбережність нових технологій передбачає використання прогресивного технологічного обладнання. Разом з удосконаленням управління і організації промислового виробництва це визначає стратегічний розвиток вітчизняних шкіряних підприємств та їх конкурентоздатність [257]. Підприємство розробляє стратегічний план на період в 3-5 років, використовуючи при цьому інформацію щодо обсягів річної реалізації з окремих видів номенклатури продукції, існуючої частки ринку збуту, річного обсягу експортних поставок продукції у загальному обсязі реалізації, обсягу необхідних капіталовкладень, балансових даних, фінансового плану тощо.

Порядок розробки стратегічного плану може включати ряд етапів, викладених у певній послідовності:

- оцінка зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства;
- визначення господарського спрямування;
- вибір базової стратегії підприємства;
- вибір альтернативних стратегій;
- розробка підстратегій функціонального рівня (кадрової, фінансово-економічної, маркетингової, виробничої і т. ін.).

Типова схема складання стратегічного плану включає такі розділи:

- цілі та напрями діяльності підприємства;
- поточні та довгострокові завдання для їх виконання;
- сутність та розкриття базової стратегії;
- функціональні стратегії;
- найважливіші програми, їх характеристики;
- опис зовнішніх операцій;
- обсяг необхідних капіталовкладень та розподіл наявних ресурсів підприємства;
- резервні стратегії, їх сутність.

Основними передумовами процесу стратегічного управління підприємством є:

- необхідність адекватного реагування на динамічні зміни зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства;
- посилення конкуренції;
- наявність конкурентних переваг та кваліфікованих кадрів, здатних вирішувати складні виробничні питання;

- впровадження новітніх технологій виробництва і суворе дотримання технологічної дисципліни;
- впровадження сучасних форм і методів організації виробництва та управління;
- удосконалення застосовуваних стандартів і технічних умов;
- узагальнення й використання передового вітчизняного та зарубіжного досвіду підвищення конкурентоспроможності продукції.

Цьому сприяє науково-обґрунтована інвестиційна політика керівництва з широким використанням досягнень науково-технічного прогресу, запровадженням технологічних, економічних, організаційних та інших нововведень у практику господарювання.

Для покращення економічних результатів господарської діяльності, підвищення продуктивності та якості продукції за рахунок досягнення відповідного технологічного рівня інноваційної системи, підприємству необхідно вирішувати проблему фінансування технічного розвитку.

Розробка плану фінансування технічного розвитку підприємства включає такі етапи [258, 259]:

- вибір методів визначення та відповідні розрахунки коштів, необхідних для фінансування технічного розвитку підприємства;
- визначення джерел фінансування та аналіз можливих надходжень коштів;
- прогнозоване очікування надходжень коштів;
- вибір способів додаткового збільшення коштів, яких потребує технічний розвиток у випадку, непередбачуваних затрат на оновлення матеріальної бази;
- раціональний розподіл коштів за напрямками технічного розвитку підприємства, пов'язаних:
  - зі створенням нових та удосконаленням уже освоєних видів продукції, поліпшенням її якості;
  - з упровадженням нових технологій, нової техніки, механізації та автоматизації виробництва.

У загальному виді процес визначення капітальних вкладень охоплює такі етапи:

- обчислення необхідного обсягу інвестицій на розрахунковий період;
- визначення конкретних джерел фінансування.

Для вирішення цього досить складного питання потрібне глибоке економічне обґрунтування доцільності вибору варіанту реорганізації та джерел потрібних інвестицій. Зокрема, досить виваженим, у випадку

акціонерного товариства, має бути рішення щодо додаткової емісії акцій, оскільки керівництво в цьому разі бере на себе додаткову відповідальність за виплату дивідендів акціонерам.

Для вдосконалення роботи шкіряних підприємств нами пропонується організаційне виокремлення заготівельних цехів у самостійні малі підприємства з первинної переробки сировини з наступною їх організаційно-технологічною інтеграцією [260]. Це, в свою чергу, передбачає необхідність внесення відповідних змін в організацію заготівлі та переробки шкіряної сировини, відмову від її консервування на початковій стадії обробки, перехід до випуску дубленого напівфабрикату типу wet-blue, wet-white.

Ефективним може бути використання нових виробничих потужностей на основі спеціалізованих малих підприємств, територіально наближених до місця заготівлі шкіряної сировини [261], до боень великої рогатої худоби чи інших тварин.

Результатом внутрішньогалузевої кооперації та інтеграції підприємств, що спеціалізуються на виробництві дубленого напівфабрикату з мокросолоної сировини, та шкіряних підприємств дозволить отримати економію витрат на транспортування та консервування шкіряної сировини, зменшення часу виконання технологічного циклу її обробки, створення передумов для подальшого підвищення рівня автоматизації виробництва, покращення якості одержаної продукції.

У наш час існують дві діаметрально протилежні пропозиції щодо раціональної організації підприємств, у тому числі й по виробництву шкіряної продукції. Відповідно до першої робиться висновок, що виходячи із сучасного стану української економіки в цілому та окремих підприємств, а також світових тенденцій глобалізації економіки [262], головним завданням виробничого менеджменту в найближчі роки буде підвищення конкурентоспроможності компаній.

Друга пропозиція полягає в створенні та використанні нових виробничих потужностей, малих підприємств за рахунок виділення з технологічного процесу стадії первинної переробки сировини для випуску дубленого напівфабрикату типу wet-blue, wet-white, тим самим наблизивши цехи основних стадій виробництва до боень, місць заготівлі шкіряної сировини [263].

В процесі проектування і організації шкіряного виробництва важливе значення має інформаційна база даних в умовах невизначеності факторів

зовнішнього середовища (рис. 5.1) [264]. Ця інформація включає: аналіз зовнішніх чинників невизначеності й ризиків; ідентифікацію інформаційної ситуації щодо виду невизначеності прийняття рішень; визначення напрямів дослідження; безпосереднє виконання проектних досліджень.

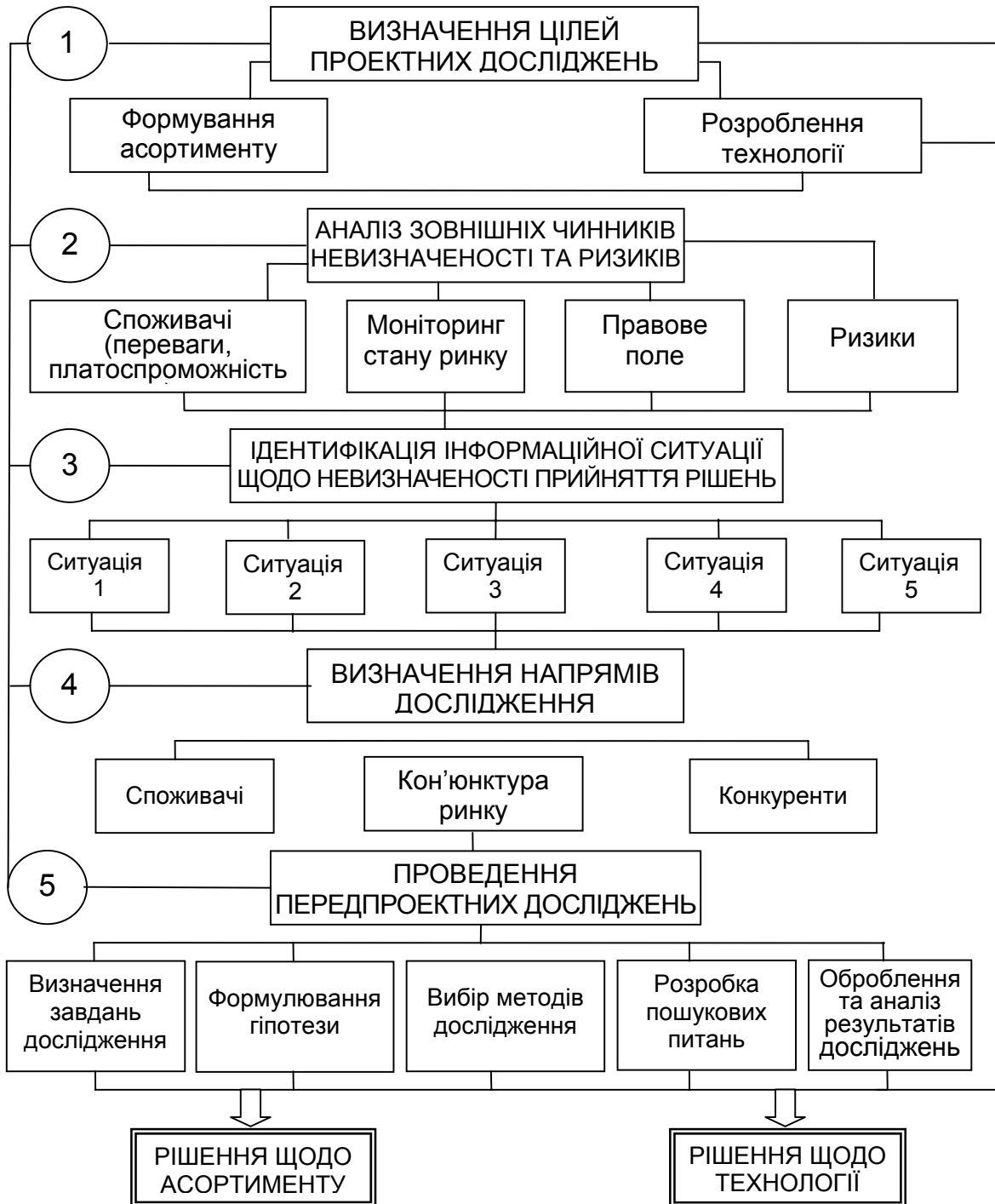


Рисунок 5.1 – Концептуальна модель інформаційної бази даних у процесі проектних досліджень в умовах невизначеності

Формування асортименту шкіряних матеріалів проводиться з урахуванням зовнішніх стохастичних чинників, що стосуються попиту споживачів та ситуації на внутрішньому і зовнішньому ринках. Підвищення попиту споживачів на поліфункціональні шкіряні матеріали та вироби масового і спеціального призначення: для експлуатації в умовах високої вологості, низьких і високих температур, радіаційного опромінювання, профілактики та лікування хворих, ліквідації аварійних ситуацій; для декоративного оздоблення, шкіряних аксесуарів та інше. Це стосується також лимарно-сідельних і технічних шкір різних видів тощо.

В процесі організації і функціонування шкіряного виробництва, поряд з удосконаленням технології, управління якістю продукції є одним з основних засобів підвищення конкурентоспроможності поліфункціональних матеріалів.

Система управління якістю виробництва базується на організаційній структурі підприємства, методиках процесів і ресурсах [265].

Сучасна структура комплексної системи управління якістю підприємства включає:

- планування і прогнозування (моделювання) виробництва;
- технічне переоснащення;
- організацію виробництва і праці;
- розробку продукції нових видів;
- технологічну підготовку виробництва;
- мотивації персоналу;
- метрологічного забезпечення;
- адміністрування (координації, контроль);
- певні матеріальні та фінансові ресурси;
- капітальне будівництво.

Застосування комплексної системи управління якістю передбачає вирішення проблеми якості на всіх стадіях життєвого циклу продукції, у тому числі на стадії:

- дослідження та проектування – формування нової якості у проектній документації та у дослідному зразку продукції на рівні, що відповідає вимогам споживача на подальший термін виробництва та збуту;
- виготовлення – забезпечення випуску продукції з рівнем якості, що визначений проектною документацією;
- зберігання продукції при її транспортуванні, зберіганні та збуті;
- споживання (експлуатації) та утилізації – забезпечення повноцінного використання, підтримки та поновлення якості продукції при споживанні та утилізації залишків після завершення терміну зберігання.

Головним завданням при системному управлінні якістю є формування інформаційної бази даних, необхідної для вдосконалення технологічного процесу, збільшення обсягів реалізації високоякісної шкіряної продукції та іміджу виробництва. Особливістю сучасних методів управління якістю шкіряної продукції є перехід від окремих заходів до комплексної, науково обґрунтованої системи управління якістю, яка повинна здійснюватися на всіх рівнях менеджменту та охоплювати всі етапи виробництва [266].

Основними питаннями, які мають вирішуватися службою управління якістю на виробництві, є:

- дотримання вимог, які передбачені міжнародним стандартом серії ISO-9000; розробка та застосування науково-технічних основ управління якістю, зокрема: економіко-статистичні методи контролю та оцінки рівня якості, дослідження технологічних операцій, планування оптимальної якості, тощо;

- вивчення вимог споживачів шкіряної продукції;

- збір, обробка та аналіз інформації щодо якості шкіряної продукції на всіх стадіях її вироблення;

- розробка, застосування та регулярна перевірка метрологічною службою вимірювальної техніки, яка використовується службами з управління якістю;

- проведення експериментальних та лабораторних досліджень щодо визначення можливостей підвищення якості виробів із шкіри, розробка технічних вимог до продукції;

- планування заходів щодо підвищення рівня якості продукції;

- підготовка виробництва та освоєння нових видів високоякісної продукції;

- навчання та професійна підготовка персоналу методом ефективного контролю;

- ділові відносини та надійний зв'язок з постачальниками шкіряної сировини і матеріалів та зі споживачами продукції;

- попередження браку;

- захист репутації фірми.

Відповідно з цим, основними завданнями при формуванні та застосуванні системи управління якістю продукції на виробництві є:

- чіткий розподіл основних функцій виконавців, стандартизація всіх видів робіт;

- наявність постійної та оперативної інформації стосовно контрольних показників якості праці;

- підготовка всіх категорій кадрів найвищого професійного рівня;

- залучення до управління якістю продукції всіх працівників підприємства;

- розподіл відповідальності між підрозділами та керівниками;

– матеріальна мотивація виконавців згідно з одержаними результатами.

Підвищення якості продукції є одним з найважливіших факторів ефективності сертифікованого виробництва за міжнародними стандартами ISO 9001: 2000 «Системи управління якістю. Вимоги» та ISO 14001:2006 «Системи екологічного керування», його прибутковості та рентабельності [267]. Так, після впровадження публічним підприємством АТ «Чинбар» цих стандартів, конкурентоспроможність поліфункціональних шкіряних матеріалів суттєво підвищилась.

Розробка стратегії конкурентоспроможності шкіряних матеріалів підприємства може відбуватися за схемою (рис. 5.2).



Рисунок 5.2 – Схема розробки стратегії підвищення конкурентоспроможності підприємства

Розробка стратегії потребує мобілізації певних ресурсів та зусиль щодо її реалізації, що зводиться до наступного:

- здійснення аналізу макросередовища підприємства.
- здійснення аналізу мікросередовища та можливостей підприємства.
- формування стратегії.
- реалізація стратегії.

Заслуговує на увагу останній етап наведеного процесу, – реалізація стратегії, який передбачає [268]:

- створення організаційної структури управління підприємством, спроможного успішно реалізувати стратегію;
- перегляд бюджетів для використання достатнього обсягу ресурсів у ті види діяльності, які визначають стратегічний успіх підприємства;
- встановлення відповідних до стратегії напрямів діяльності та процедур;
- впровадження найкращої практики і техніки для забезпечення постійного розвитку та вдосконалення;
- інсталяція підтримуючих систем, які створюють можливість персоналові підприємства успішно здійснювати свою стратегічну роль;
- узгодження системи мотивацій і стимулювання з виконанням стратегії та досягнення поставлених цілей;
- створення робочої атмосфери і корпоративної культури для підтримки стратегії;
- забезпечення керівництва необхідного для реалізації стратегії та її удосконалення в процесі реалізації.

Реалізація стратегії управління конкурентоспроможністю підприємства шкіряної промисловості подано на схемі (рис. 5.3).

Макросередовище характеризується чинниками, які безпосередньо не пов'язані з підприємством, але впливають на формування загальних умов бізнесу. До них належать: економічні, політичні, науково-технічні, соціально-демографічні та природні чинники [269]. Так, зокрема, економічні чинники макросередовища пов'язані з обігом грошей, товарів, інформації та енергії. Вивчення економічної складової макросередовища дозволяє зрозуміти, – як формуються і розподіляються ресурси та передбачає аналіз ряду показників, у тому числі: розмірів валового національного продукту, темпів інфляції, рівня безробіття, банківської відсоткової ставки, продуктивності праці, норм оподаткування, платіжного балансу, тощо.



Рисунок 5.3 – Складові процесу реалізації конкурентоспроможної стратегії

Управлінські рішення, які доводиться приймати менеджерам підприємства, в основному, стосуються раціонального використання прибутку, в тому числі у напрямках:

- виплати податків, які передбачені законодавством України;
- реконструкції виробничих приміщень та інших споруд, які давно побудовані;
- закупівель шкіряної сировини в необхідних обсягах та відповідної якості;
- закупівель хімічних матеріалів і технологічного устаткування для випуску високоякісних шкір;
- зацікавленості кваліфікованих та молодих спеціалістів до творчої праці.

Одними із найважливіших чинників макросередовища є науково-технічні. У цьому плані слід відзначити ЗАТ «Чинбар», на якому використання сучасного технологічного обладнання дало змогу впроваджувати передові ресурсозберігаючі технології обробки шкіри.

Підприємством виробляється широкий асортимент шкір різного поліфункціонального призначення, в тому числі ексклюзивні шкіри різноманітних кольорів. Творча співпраця технічного персоналу підприємства з фахівцями кафедри технології шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну, а також з провідними європейськими фірмами, дає можливість постійно вдосконалювати існуючі технології виробництва шкіряних матеріалів різного призначення.

Ефективне формування шкіряного підприємства (мікросередовище) передбачає активну взаємодію з суб'єктами господарювання макросередовища (рис. 5.4). Суб'єкти підприємницької діяльності, які безпосередньо впливають на функціонування виробництва, – це споживачі, постачальники, конкуренти, посередники. У свою чергу й підприємство своєю діяльністю може безпосередньо впливати на них. Враховуючи велику кількість суб'єктів, які прямо чи посередньо впливають на ефективність роботи кожного підприємства, доводиться враховувати лише найвагоміші та очевидні з них.



Рисунок 5.4 – Функціональні зв'язки мікро- та макросередовища підприємства

Основною метою діяльності шкіряного підприємства є забезпечення високоякісною продукцією споживачів на українському ринку. Споживачів продукції шкіряного підприємства можна умовно розподілити за ознаками:

- географічними;
- напрямками діяльності (кінцевою продукцією);
- ціновими та якісними вимогами до шкіряного товару;
- обсягами закупок.

Існує багато напрямів досягнення конкурентних переваг при реалізації продукції, що визначаються сукупністю заходів, які кожне підприємство обиратиме для формування стратегії конкурентоспроможності. В роботі [270] виділяється три основні види стратегій (табл. 5.1), що можуть забезпечити підприємству конкурентний успіх на ринку: лідерства за витратами; диференціації; концентрації [271].

**Таблиця 5.1 – Основні характеристики, умови вибору та ризику реалізації стратегії конкурентоспроможності підприємства**

<i>Лідерство за витратами</i>	
Умови вибору	Шляхи реалізації
На ринку багато покупців чутливих до ціни; сильна цінова конкуренція серед продавців; продукти стандартизовані й відповідають вимогам усіх покупців; витрати перелаштування з одного товару на інший низькі; наявність на підприємстві значних інвестицій та доступу до капіталу; система контролю за витратами; наявність стимулів для досягнення високої якості	Здешевлення продукції; підвищення ефективності процесу виробництва; раціональні технології; реінженіринг основних виробничих процесів; відносно дешеві матеріали та комплектуючі; власна збутова мережа; спрощення дизайну товару; наближення виробничих потужностей до споживачів (постачальників)
Переваги	Ризики реалізації стратегії
Створення високих вхідних бар'єрів на ринку збуту; забезпечення переваг над постачальниками; забезпечення переваг над торговельними посередниками; захист проти товарів-замінників	Загроза принципових технологічних змін; загроза імітації технології у бізнес-середовищі та запити споживачів; конкуренти можуть досягти аналогічного рівня витрат
<i>Диференціація</i>	
Умови вибору	Шляхи реалізації
Наявність великої кількості покупців, зацікавлених в диференційованих характеристиках товару; фокусування уваги споживачів на	Розробка характеристик та особливостей товару, що знизять сукупні витрати покупців з використанням продукції; створення

Продовження таблиці 5.1

<p>цінностях товарів; суттєві вкладення в базисні дослідження; тривалість роботи; відповідний дизайн; використання матеріально-технічних ресурсів високої якості; інтенсивна робота зі споживачами, наявність зв'язків із каналами розподілу; утворення на підприємстві сприятливих умов діяльності для висококваліфікованих працівників</p>	<p>особливостей товару, що підвищують результативність їх застосування споживачами; надання товарам таких якостей, що підвищують ступінь задоволення споживачів за рахунок більшої цінності товару, його іміджу</p>
<p>Переваги</p>	<p>Ризики реалізації стратегії</p>
<p>Створення вхідних бар'єрів на ринок для нових підприємств; зниження чутливості споживачів до ціни допомагає уникнути загрози з боку товарів-замінників; встановлення високих цін дає змогу отримувати високі прибутки</p>	<p>Загрози появи нових технологій; значний відрив від цінового лідера; зниження значення диференціації для покупців</p>
<p><i>Концентрація (фокусування)</i></p>	
<p>Умови вибору</p>	<p>Шляхи реалізації</p>
<p>Сегмент має гарні перспективи зростання прибутку; підприємство має навички та достатню кількість ресурсів для успішної роботи; підприємство володіє конкурентними перевагами, що дають змогу їй обслуговувати обраний сегмент ринку ефективніше, ніж конкуренти, які працюють на загальному ринку</p>	<p>Фокусування уваги на:          – певній групі споживачів;          – певному виді товару;          – певному географічному ринку;          – утворенні унікальних характеристик, атрибутів товару, послуг</p>
<p>Переваги</p>	<p>Ризики реалізації стратегії</p>
<p>Використання не вимагає значних фінансових витрат; не потребує великих розмірів організації; для досягнення достатнього прибутку можливість орієнтації на досить малий ринковий сегмент</p>	<p>Можливість звуження сегмента ринку, на який орієнтується підприємство; конкуренти можуть знайти підсегменти і посилити спеціалізацію; значна різниця в цінах у цільовому сегменті та на загальному ринку; імітація фокусування іншими конкурентами</p>

Основна мета розробки стратегії підприємства полягає у виявленні головних напрямів діяльності, ефективного функціонування на основі найвищого рівня використання існуючого матеріально-технічного та наукового потенціалу з урахуванням чинників зовнішнього ринкового середовища. При цьому результати діяльності підприємства суттєво залежать від ефективності стратегії управління підприємством [272]: структури і методології аналізу зовнішнього середовища; стійкості конкурентних переваг; розробки бізнес стратегій, орієнтованих на споживачів; інвестиційних рішень; реалізації стратегії. Принципова схема розробки конкурентних стратегій наведена на рис. 5.5 [273].



Рисунок 5.5 – Алгоритми розробки конкурентної стратегії підприємств шкільної галузі

Стратегічне планування та управління передбачає встановлення та дотримання чіткого порядку дій та заходів щодо забезпечення ефективного функціонування конкурентоспроможного підприємства.

Основними принципами формування стратегії конкурентоспроможності підприємства є:

- розробка довготривалих планів розвитку підприємства з урахуванням особливостей мікро- і макросередовища;
- визначення і підтримання переваг перед конкурентами;
- забезпечення подолання кризових ситуацій.

Аналіз та формування конкурентних переваг продукції починаються з визначення реальних та потенційних покупців, їх територіального місця

перебування, способів придбання товарів та впливу на споживачів, конкретну продукцію, потрібну споживачеві та його споживчої цінності. Стан конкурентної ситуації на ринку визначається п'ятьма основними чинниками (рис. 5.6) [270]. При цьому сукупний вплив цих чинників, в свою чергу, визначає потенціал граничного прибутку підприємства галузі, де потенціал прибутковості вимірюється показником довгострокової віддачі від інвестованого капіталу.

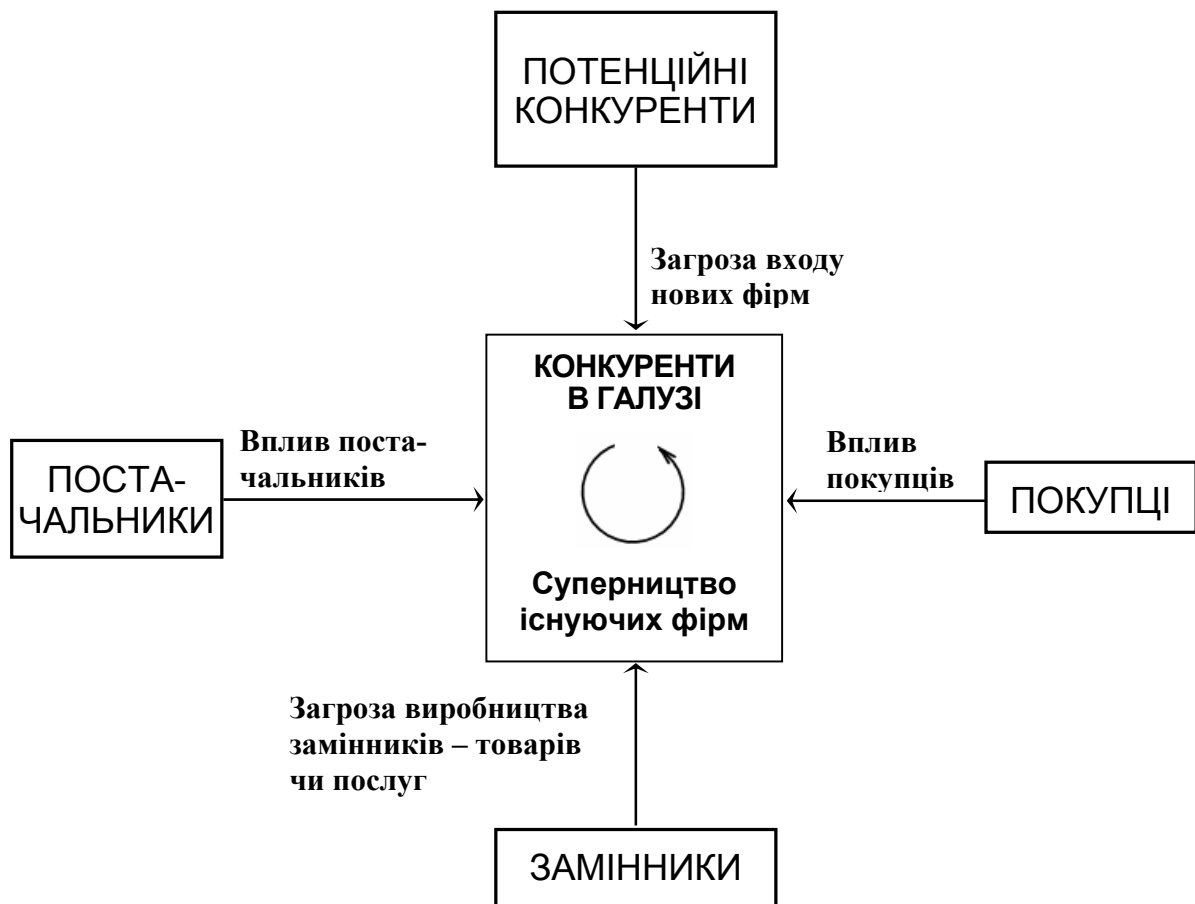


Рисунок 5.6 – Чинники галузевої конкуренції

Основні види конкурентних переваг, у тому числі: організаційні, функціональні та переваги, засновані на взаємовідносинах із зовнішніми підприємствами та організаціями наведено в табл. 5.2 [274]. Конкурентоспроможність підприємства визначається активною роллю різних сфер його діяльності (табл. 5.3). При цьому підвищення конкурентоздатності відбувається, в основному, внаслідок економії поточних витрат на виробництво та реалізацію продукції, підвищення якості та покращення сервісу [275].

Таблиця 5.2 – Основні види конкурентних переваг підприємства

Конкурентні переваги		Показники конкурентних переваг
Організаційні		розмір підприємства; рівень мобільності організації; набутий досвід діяльності; ефективність менеджменту; фінансова могутність; потенціал ресурсної бази.
Функціональні	Маркетинг	імідж підприємства; розмір і кількість цільових ринків; знання споживачів; переваги у володінні інформацією; ефективна цінова стратегія; ефективна комунікабельна політика; високий рівень сервісного обслуговування; ефективна стратегія товарного руху.
	Виробництво	технологія; ефективність виробництва; якість товарів; рівень адаптивності до ринкових змін; економія на масштабах виробництва.
	Кадри	кваліфікація персоналу; досвід практичної діяльності.
Переваги, засновані на взаємовідносинах із зовнішніми організаціями		контроль за каналами збуту; впливові галузеві контакти; підтримка уряду; доступ до фінансових ресурсів; доступ до матеріально-технічних ресурсів.

Орієнтація на економію виробничих витрат більшою мірою характерна для:

- ринків високостандартизованої продукції, у тому числі сировини, напівфабрикату та готової продукції шкіряних заводів;
- вертикальної організаційної структури управління, яка практично без винятку поширена на шкіряних заводах України;
- системи матеріального стимулювання, що має за основу використання формальних критеріїв (успішне виконання службових

обов'язків, правил, дотримання вимог стандартів, норм, субординаційних відносин, тощо).

**Таблиця 5.3 – Домінуючі сфери впливу на конкурентоспроможність шкіряного підприємства**

Сфери впливу	Характеристика
Планування науково-дослідної, виробничої та комерційної діяльності підприємства	Розробка та обов'язкове виконання стратегічних, тактичних і поточних планових показників
Система управління якістю	Впровадження та постійне підвищення якості шкіряної продукції на основні застосування стандартів серії ISO 9000 : 2000
Програма скорочення витрат на виробництво та реалізацію продукції	Оптимізація витрат шляхом використання нової техніки, технології, прогресивних матеріалів, підвищення кваліфікації персоналу, наукової організації праці, мотивації на стимулювання економічних результатів
Маркетинг та реклама	Пошук та освоєння нових ринкових сегментів і формування попиту та збуту продукції
Стратегічні альянси	Створення тимчасових та постійних об'єднань з підприємствами з метою співробітництва щодо створення спільного продукту, розробки перспективних маркетингових стратегій, і шляхів підвищення ефективності виробництва
Програма заохочення постійних клієнтів	Розробка та впровадження системи привілеїв для постійних споживачів продукції, у тому числі системи цінкових знижок і пільг, залежно від обсягів реалізації шкіряної продукції, впровадження тактики гнучких цін

З метою підвищення конкурентоспроможності підприємства за рахунок кращої якості продукції використовується метод фокусування, який дозволяє максимальною мірою наблизити товарну продукцію відповідно до вимог та потреб споживачів.

Формування конкурентних переваг шляхом підвищення якості та покращення сервісу поширене на ринках високотехнологічної шкіряної продукції, відповідає горизонтальній організаційній структурі управління виробництвом та системі матеріального стимулювання персоналу.

Зокрема, дослідження рівня конкурентоспроможності публічного підприємства АТ «Чинбар» дало змогу характеризувати його з позицій високих потенційних можливостей і практичної реалізації існуючих конкурентних переваг [258], що полягають у технічному переоснащенні та реконструкції підприємства.

Модернізація підприємства дала змогу зорієнтувати інноваційно-технологічну політику на впровадження сучасних ресурсозберігаючих технологій виробництва шкір, та поліпшити екологічний стан навколишнього середовища. Впровадження нових технологій з використанням прогресивних сучасних хімічних матеріалів надало можливість розширити асортимент продукції, визначити своє місце в шкіряній промисловості України.

Перспективним напрямом розвитку шкіряної, взуттєвої, шкіргалантерейної галузей легкої промисловості є утворення кластерних об'єднань підприємств, які розташовані на обмеженій території і включають групу взаємопов'язаних організацій: промислові підприємства, що доповнюють один одне щодо випуску кінцевого продукту, науково-дослідні інститути, вищі навчальні заклади та органи державної влади. Характерними особливостями такої структурної організації є максимальна географічна близькість, спільність сировинної бази, наявність інноваційної складової. Метою утворення кластерного об'єднання є досягнення високого економічного, екологічного та соціального рівня їх діяльності, спрямованої на підвищення економічного потенціалу міста і підприємств-учасників, їх продуктивності праці, внутрішньої і зовнішньої конкурентоспроможності, розвиток системи інформаційного забезпечення, створення нових робочих місць, збільшення надходжень до місцевого бюджету.

Кластерна модель організації виробництва має ряд переваг для для легкої промисловості і регіонів; зокрема, вона може впливати на конкурентоздатність продукції в наступних напрямках [276]:

- підвищення продуктивності підприємств і галузі за рахунок – спеціалізації та кооперації; економії на масштабі виробництва; вдосконалення фінансових послуг, інститутів інфраструктури; доступ до технологій, інформації, кваліфікованих працівників; використання співробітництва та спільного навчання;
- створення можливостей для інноваційного зростання – використання раннього прогнозування технологічних тенденцій; створення каналів для ефективного сполучення потенційно нових ресурсів для інновацій; застосування спільного фінансування і використання розробок

наукових організацій; збільшення можливостей для розподілу інноваційних і виробничих ризиків; створення можливостей для залучення висококваліфікованих спеціалістів; полегшення доступу до галузевої інформації;

- стимулювання появи нових інноваційних підприємств шляхом – використання венчурного капіталу; підтримки появи нових учасників; сприяння появі взаємодоповнюючих технологій та фінансів; виникнення неформальних зв'язків; існування більш досконалих інформаційних потоків всередині кластера.

Перший досвід від впровадження кластеризації підприємств легкої промисловості зроблено в Хмельницькій області, де створено швейний кластер, що об'єднує 24 швейних і трикотажних підприємства, будинки моделей Хмельницького національного університету, Інституту моделювання і конструювання одягу та два ПТУ [277]. Утворення швейного кластеру дозволило розпочати випуск сучасних моделей одягу і забезпечило створення 3 тис. нових робочих місць, сприяло витісненню імпоротної продукції якісними вітчизняними виробами.

В 2012 р. створено науково-освітнє кластерне об'єднання в м. Києві «Ремісничий град», яке включає Державні адміністрації Оболонського, Подільського і Печерського районів, Київський шкірзавод ПАТ «Чинбар», взуттєві підприємства СП «РІФ-І» УкрНДІ шкіряно-взуттєвої промисловості, підприємства «Укрпротез» і ТМ «Валента» (виробництво галантерейних виробів) і Київський національний університет технологій та дизайну. Як складова виробничого кластеру університет зобов'язаний ефективно виконувати, перш за все свою, економічну функцію – готувати кадри, які б відповідали потребам роботодавців, тобто створювати «острівці» кадрів в регіоні з необхідними професійно-кваліфікаційними характеристиками, орієнтуючись на регіональні пріоритети інноваційної економіки.

Крім кадрової, не менш важливою є соціальна функція, яка пов'язана з культурним розвитком населення, вихованням молоді, її соціалізація тощо.

Як свідчить досвід, освітній кластер функціонує не просто, як добровільне об'єднання організацій, а як адміністративна структура з певними ресурсами, яка може виконувати частину важливих організаційних функцій, зокрема:

- спільні наукові дослідження і розробки технологій;
- моніторинг потреби роботодавців, стану ринку праці;
- участь у корегуванні освітніх програм;

- організація освітньої діяльності у відповідності до вимог системи менеджменту якості;
- підвищення ефективності освітньої діяльності на основі інтеграції теоретичних знань та інноваційних технологій;
- організація роботи науково-методичних семінарів суб'єктів кластера;
- розвиток системи додаткової професійної освіти (перепідготовка кадрів, підвищення їх кваліфікації, стажування викладачів на базових підприємствах і т.п.);
- проведення спільних заходів і конференцій, ділових зустрічей, екскурсій, що буде розвивати атмосферу взаємного співробітництва, тощо.

За планом розвитку ПАТ «Чинбар» до 2016 р. передбачається збільшити завантаженість виробництва вдвічі, експорт продукції – в 3,2 рази, відрахування до бюджету всіх рівнів – в 2,9 рази, підвищити заробітну плату – в 3,3 рази. Завдяки міжгалузевої інтеграції промислових підприємств ефективність їх діяльності може бути підвищена в результаті виділення заготівельних цехів сировини в окремі, економічно та юридично самостійні малі підприємства з наступним введенням в кластерні об'єднання. Це, в свою чергу передбачає необхідність внесення відповідних змін в організацію заготівлі та переробки шкіряної сировини, відмову від її консервування на початковій стадії обробки [261].

Результатом внутрішньо- і міжгалузевої кооперації та інтеграції підприємств, що спеціалізуються на постачанні сировини, дозволить зекономити витрати на транспортування та консервування шкур тварин і зменшити час технологічного циклу переробки сировини, створити передумови для підвищення рівня автоматизації виробництва і закономірні фінансові витрати та знизити собівартість продукції.

Таким чином, створення кластерних об'єднань, що передбачають заготівлю шкіряної сировини та її переробку в шкіряні матеріали масового і спеціального призначення, має конструктивне і практичне значення для розвитку шкіряної промисловості. При цьому, на наш погляд, важливим аспектом цієї проблеми є створення виробництв, що використовують не консервовану шкіряну сировину. Доцільність організації таких виробництв зумовлена як технологічними, так і екологічними перевагами. До технологічних переваг можна віднести раціональніше використання шкіряної сировини і підвищення якості одержаної продукції. Розвиток створення такого типу об'єднань сприятиме підвищенню інтересів національних і зарубіжних інвесторів.

Сталий довгостроковий економічний розвиток шкіряного виробництва буде забезпечений за умови підвищення рівня його перманентної екологізації. Одним із основних напрямів вирішення проблем, які мають місце в еколого-економічній сфері, є формування збалансованої системи природокористування та екологізація технологій у промисловості, енергетиці, будівництві, сільському господарстві, тощо. На сучасному етапі перед Україною стоїть задача забезпечення інтегрованого підходу до сталого розвитку навколишнього середовища, коли вирішення екологічних проблем, є, з одного боку, завданням, а з іншого – інструментом більш справедливого розподілу суспільного багатства, яке в найближчому майбутньому буде впливати на технологічну перебудову економіки та забезпечення сталого розвитку в цілому [278].

В умовах відчутного дефіциту всіх видів ресурсів, в тому числі інвестиційних екологічного спрямування, однією з основних можливостей радикального вирішення екологічної проблеми є перетворення екологічних виробів та послуг у вигідний для національної економіки товар. При цьому поєднуються три групи цілей: підвищення експортного потенціалу виробничого комплексу України за рахунок перспективної групи екологічних товарів та послуг; вирішення екологічних проблем в країні за рахунок використання екологічно спрямованих технологій виробництва нового покоління; вирішення проблем матеріального та енергетичного забезпечення, головним чином за рахунок суттєвого зменшення потреби у відповідних ресурсах [279].

Такі цілі повною мірою відповідають пріоритетам розвитку легкої промисловості України. Це пояснюється тим, що стратегічно важливим для підприємств легкої промисловості є вирішення завдання переорієнтації експорту з відвантаження закордонним споживачам напівфабрикатів – на експорт продукції кінцевого споживання, яка пройшла всі стадії обробки, що підвищить прибутковість підприємств та збільшить надходження до державного бюджету, а також зменшить питомі екологічні витрати.

## **5.2 Економіко-екологічні аспекти розвитку сучасного промислового виробництва**

Ефективність роботи існуючих підприємств в легкій промисловості визначається економіко-еколого-соціальними факторами. Якщо раніше економічний фактор – рентабельність підприємства розглядався як основний результат діяльності виробництва, то в умовах сталого розвитку

суттєво враховується його техногенний вплив на довкілля та соціальний стан суспільства. Прискорення змін в макросередовищі, що можуть створити нові можливості чи загрози для його розвитку, поява нових запитів та вимог споживачів, зростання конкуренції за ресурси, глобалізація бізнесу завдяки досягненням сучасних інформаційних технологій та мереж – все це чинники, що збільшують значення стратегічного управління та зумовлюють необхідність його використання в практичній діяльності вітчизняних підприємств. При цьому велике значення приділяється екологізації виробництва з точки зору зменшення навантаження на природне середовище та умови життєдіяльності населення.

Сталий розвиток підприємств легкої промисловості має поєднувати економічні, екологічні та соціальні цілі при забезпеченні економічного зростання і справедливого розподілу його результатів, ощадного використання природних ресурсів. Перехід до сталого розвитку передбачає суттєву структурну і технологічну перебудову суспільного виробництва на інноваційній основі у напрямі всебічного екологічно орієнтованого розвитку всіх галузей економіки. У зв'язку з цим найважливішими стратегічними завданнями на всіх рівнях від державного до окремих підприємств є розробка та реалізація таких програм розвитку, які б забезпечували подолання можливих кризових явищ в економічній, екологічній і соціальній сферах.

В умовах глобалізації економіки можна сформулювати основні завдання, що поставлені перед промисловим комплексом України [254, 278, 280-284]. Зокрема, на державному рівні передбачається: оптимізувати структури промислового виробництва з посиленням ролі внутрішнього ринку та збільшенням питомої ваги новітніх технологій випуску продукції кінцевого споживання; розробка стратегії, спрямованої на впровадження європейських принципів та механізмів соціально-орієнтованої структурно-інноваційної моделі економічного розвитку; запровадження ефективних систем природокористування та охорони навколишнього середовища, стимулювання фінансових установ щодо врахування економічних аспектів екологічної діяльності промислових підприємств в процесі прийняття рішень; сприяння розвитку малих та середніх підприємств, приділяючи особливу увагу агропромислому комплексу, який є основним постачальником сировини для легкої промисловості; заохочення промислових підприємств до досягнення вищих соціальних та екологічних результатів, сертифікації їх діяльності на відповідність міжнародним

стандартам в сферах управління якістю – ISO серії 9000, 9001; соціальної відповідальності – SA 8000, AA 1000, ISO 26000; безпеки праці – OHSAS 1800; інформаційної безпеки – BS 77990; навколишнього середовища – ISO 14000, 14001, 14020, 14021, 14024, ISO/TR 14025;

на галузевому рівні – підвищення конкурентоспроможності промислової продукції; реалізація енергозберігаючої моделі розвитку з розширенням використання нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії, диверсифікацією енергопостачання та формуванням ефективної структури енергогенеруючих потужностей, упровадженням екологічно безпечних технологічних процесів; відтворення та раціональне використання всіх видів ресурсів; системна еколого-економічна реструктуризація промисловості, узгодження цілей та заходів розвитку галузей і регіонів, окремих підприємств, які є елементами єдиної соціо-еколого-економічної системи країни;

на рівні підприємств – інноваційно-технологічна модернізація виробництва; підвищення ступеня екологічної та соціальної відповідальності бізнесу на основі добровільних ініціатив, включаючи використання систем раціонального природокористування, сколадання та оприлюднення звітності; встановлення діалогу між підприємствами і місцевими органами влади та іншими зацікавленими сторонами; створення на місцях роботи партнерств і розробка відповідних програм.

Сучасний стан економіки характеризується трансформаційними процесами і становленням інноваційної моделі розвитку [285, 286]. Суттєвими факторами, які можуть стимулювати становлення моделі сталого розвитку як на національному, так і на галузевому рівнях є збільшення обсягів виробництва, підвищення рівня інноваційних ресурсів, інноваційної активності підприємств та, як наслідок, зростання їх конкурентоспроможності.

Для сталого розвитку підприємств легкої промисловості України на сучасному рівні основними завданнями є [254, 278]:

- підвищення якості та конкурентоспроможності товарів на внутрішньому і зовнішньому ринках шляхом вдосконалення технологій виробництва та освоєння нових видів продукції;
- перехід до інноваційної моделі розвитку та інтенсивного оновлення виробничих потужностей;
- пріоритетний розвиток виробництв, що мають високий експортний потенціал;
- адаптація нормативно-правової бази і стандартів до вимог СОТ і ЄС;

- розвиток сировинної бази за рахунок поглибленої переробки шкіряної сировини та поступове скорочення і відмова від давальницьких схем сировинного забезпечення виробництва;

- проведення реконструкції та технічного переоснащення пілприємств зі створенням умов для вертикальної інтеграції виробництва, в тому числі, із залученням іноземних інвестицій і технологій;

- оптимізація структури великих і малих підприємств з метою посилення конкурентоспроможності та мобільності;

- створення системи захисту внутрішнього ринку та стимулювання вітчизняного виробника.

Використання зазначених завдань набуває особливої актуальності у зв'язку з тим, що підвищення рівня промислового розвитку в світі характеризується збільшенням масштабів впливу промислової діяльності на навколишнє середовище, що супроводжується утворенням шкідливих викидів та відходів, і має глобальні, регіональні й локальні наслідки. Концепція сталого розвитку підприємств легкої промисловості України передбачає врахування стану, основних проблем і завдань та галузевих особливостей їх розвитку; цільових орієнтирів; стратегії та програми заходів щодо її реалізації; методів та інструментів обґрунтування рішень, їх впровадження, контролю і регулювання, а також оцінку результатів.

Аналіз концепції сталого розвитку підприємств легкої промисловості України, що включає завдання і методологічні положення (рис. 5.7), визначає роль легкої промисловості в розвитку національної економіки та ідентифікує існуючі в галузі проблеми, що потребують вирішення.

В легкій промисловості є передумови для сталого розвитку підприємств та інноваційних заходів, основними з яких вважаються наявність:

- природних умов для забезпечення підприємств сировинними ресурсами власного виробництва;

- новітніх технологій виробництва, в тому числі ресурсозберезних і екологічно безпечних, а також відповідних виробничих потужностей;

- наукового та науково-технічного потенціалу;

- потенціальної можливості створення нових робочих місць на існуючих підприємствах;

- кадрового потенціалу та бази підготовки кадрів.

Результати проведеного аналізу визначають особливості заходів та програм, які необхідно розробити на підприємстві для забезпечення його сталого розвитку.



Рисунок 5.7 – Концепція сталого розвитку підприємств легкої промисловості

На основі національної концепції сталого розвитку України, розробленої з врахуванням світового досвіду, визначаються цільові орієнтири підприємств легкої промисловості, які узгоджуються з програмою розвитку відповідної території. Наступним етапом є розробка концепції сталого розвитку та відповідної стратегії конкретного підприємства. Отже формулювання концепції сталого розвитку підприємства передбачає тісне поєднання елементів світової і національної концепцій сталого розвитку, а також узгодження програм розвитку території розміщення підприємства і галузі в цілому. Для

вирішення комплексу завдань, пов'язаних з переходом України до сталого розвитку було створено Національну раду з питань науки, інновацій та сталого розвитку [280].

Аналіз наукових джерел і програмних документів щодо сталого розвитку підприємств легкої промисловості [286-290] дозволив визначити наступні науково-організаційні принципи:

- *науковості* – максимального використання результатів наукових досліджень для забезпечення ефективної виробничої діяльності та управління підприємством;

- *гуманності* – спрямованості діяльності підприємства на забезпечення сприятливих умов для роботи та здоров'я персоналу, а також збереження високої якості довкілля;

- *відповідальності* – забезпечення діяльності підприємств в економічній, екологічній і соціальній сферах відповідно до національних та міжнародних норм і стандартів;

- *узгодженості* – програми розвитку усіх підприємств, як елементів територіальних соціо-еколого-економічних систем, мають бути узгоджені між собою, спрямовані на виконання національної програми сталого розвитку та її відповідності міждержавним програмам;

- *регіональності* – має враховувати специфічні історичні, етнічні, ґрунтово-гідрологічні, кліматичні, біотичні, соціально-економічні, культурологічні та інші особливості регіону при складанні місцевих, районних і обласних програм сталого розвитку, а також стратегії сталого розвитку підприємства;

- *цілісності* – підприємство є елементом цілісної, чітко відмежованої у просторі, внутрішньо організованої, самоврядної і само регульованої соціо-еколого-економічної системи, з іншими елементами якої воно знаходиться в закономірних функціональних зв'язках;

- *комплексності* – підприємство може досягти мети сталого розвитку лише за умови інтегрованого і збалансованого поєднання в стратегії продуманої економічної, екологічної та соціальної політики і за умови взаємодії з демократичними інститутами;

- *структурності* – визначення основних складових об'єкта управління та структурно-функціональних показників по кожній зі складових для обґрунтування програм і заходів, спрямованих на забезпечення сталого розвитку;

- *системності* – встановлення взаємозв'язків і взаємозалежностей між усіма прийнятими для аналізу провідними структурними складовими об'єкту управління;

- *функціональності* – можливості ґрунтовного аналізу об'єкта управління, його складових і бізнес-процесів для передбачення результатів функціонування окремих взаємопов'язаних блоків та об'єктів управління загалом і спрогнозувати ефективність управління;

- *керованості* – ефективного управління бізнес-процесами та забезпечення постійного прямого і зворотного зв'язку між об'єктами управління та керуючим органом;

- *реальності* – високої результативності реалізації стратегії сталого розвитку;

- *послідовності* – реалізації стратегії сталого розвитку і збалансованого набору стратегічних програм, як процес поетапного здійснення довготривалої реалізації, кожний з яких потребує відповідних обґрунтувань, встановлення термінів реалізації, розробки контрольних показників та впровадження системи мотивації.

Визначальна роль керівництва підприємства у реалізації принципів сталого розвитку полягає в створенні, підтримці та розвитку ресурсної бази, ефективної взаємодії з конкурентами, постачальниками та регулюючими органами, позиціонування підприємства в структурі певної території з її соціальним та політичним середовищем.

Основні принципи сталого розвитку, за якими підприємство має здійснювати соціальну політику [289, 290], полягає в наступному:

- узгодженні цілей розвитку підприємства з принципами бізнес-спільності та іншими зацікавленими сторонами;

- відповідальності встановленим національним і міжнародним нормам та стандартам;

- взаємодії та реагування на запитання зацікавлених сторін;

- послідовності у втіленні проголошеної стратегії сталого розвитку та досягненні поставлених цілей незалежно від фінансових наслідків їх реалізації;

- прозорості та повноти надання інформації про діяльність всім зацікавленим сторонам;

- суттєвості інформації, яка характеризує діяльність підприємства і стосується норм та стандартів.

Впровадження систем відповідності на основі вивчення вітчизняного бізнесу та зарубіжного досвіду [291-293] дозволило підприємству досягти переваг від запровадження системи: зростання прибутку, підприємства та збільшення соціальних інвестицій внаслідок врахування інвесторами показників, що характеризують діяльність компаній в соціальній та етичній сферах, в галузі захисту довкілля (індекси FTSE4Good, Dow Jones Sustainable Index та ін.); оптимізації операційних процесів та скорочення операційних витрат; підвищення іміджу і репутації компанії, якості та конкурентоспроможності продукції; зростання обсягів реалізації, частки ринку, підвищення лояльності клієнтів та інвесторів; покращення управління компанією; підвищення компетенції власного персоналу; налагодження дієвих відносин з іншими компаніями, урядовими структурами та неурядовими організаціями; поліпшення фінансових і економічних показників діяльності підприємства, тощо.

Основними цільовими орієнтирами в забезпеченні сталого розвитку підприємств легкої промисловості [287, 288, 289, 290] є:

- зростання добробуту власників, персоналу та зацікавлених сторін на основі соціальної справедливості, задоволення фізичних, духовних та ін. потреб людини;
- забезпечення позитивного впливу діяльності підприємства на економічну, екологічну та соціальну сфери соціо-еколого-економічної системи регіону, міста чи країни;
- створення належних та безпечних умов праці, сприяння розвитку працівників протягом всього трудового життя;
- перехід до економічно ефективної та екологічно безпечної моделі господарювання, максимально орієнтованої на реалізацію завдань розвитку людини;
- забезпечення достатніх можливостей для діалогу між підприємством, громадянами та місцевими громадами щодо участі та впливу на прийняття рішень з питань природокористування, економічних і соціальних.

Цільові орієнтири можуть бути виражені в інтегральних показниках та сформовані з врахуванням впливів як зовнішніх факторів і тенденцій, так і специфічних внутрішніх, зокрема, рівня економічного потенціалу підприємства.

Стратегія сталого розвитку підприємства має забезпечувати досягнення встановлених цільових орієнтирів, що сприятиме трансформації поточного стану підприємства і рівня результативності у

трьох сферах – економічній, екологічній та соціальній. При розробці стратегії сталого розвитку підприємства необхідна інформація має відповідати наступним вимогам: містити всі необхідні для аналізу, прогнозування та прийняття рішень показники; бути релевантною і систематизованою; відповідати завданням для виконання яких вона призначена.

Система заходів і період реалізації стратегії сталого розвитку будуть залежати від рівня економічного потенціалу підприємства, його стійкості до загроз зовнішнього середовища і здатності системи управління адаптуватись чи активно протистояти цим загрозам.

Інформаційні потреби на етапі розробки стратегії сталого розвитку включають: інформацію про зовнішнє і внутрішнє середовище; систему показників та межі їх значень для оцінки станів підприємства та зовнішнього середовища за шкалою бажаності [294], необхідних для прогнозування і обґрунтування програм та заходів з врахуванням термінів реалізації; засоби інформатизації та відповідне програмне забезпечення.

Вирішення завдань стратегії сталого розвитку потребує розробки методики та інструментарію оцінки економічного потенціалу підприємства, структуризації і обґрунтування системи заходів.

Основним завданням управління підприємством відповідно до обраної стратегії з врахуванням рівня наявного потенціалу і стану зовнішнього середовища є підвищення його ділової репутації внаслідок реалізації екологічних та соціальних програм. Економічні рішення, заходи і програми організаційного, технічного, природоохоронного, соціального спрямування пропонується поділити на дві групи, що орієнтовані на:

- підвищення економічного потенціалу підприємства;
- досягнення результативності та ефективності роботи підприємства в економічній, екологічній та соціальній сферах.

Стратегічне управління підприємства є комплексним процесом, який включає розробку стратегії його розвитку, процес реалізації стратегії, стратегічний контролінг (рис. 5.8) [295].

Процес стратегічного управління охоплює наступні стадії:

- стратегічного аналізу та визначення ідей, місії, цілей і пріоритетів підприємства;
- визначення варіантів стратегії підприємства, стратегій окремих бізнеспрограм, функціональних стратегій;
- вибору стратегічних альтернатив та розробки програми дій щодо реалізації вибраної стратегії;



Рисунок 5.8 – Основні складові моделі стратегічного управління підприємством

- реалізації стратегії та внесення змін в елементи внутрішнього середовища підприємства;
- стратегічного контролінгу.

Всі стадії процесу стратегічного управління взаємопов'язані та складають ітеративний цикл управління, який передбачає систематичне коригування стратегії з урахуванням змін у середовищі господарювання.

Система стратегічного управління охоплює три рівні: корпоративний (рівень підприємства), діловий (сфери бізнесу), функціональний.

Виходячи з цього, виділяють три групи основних об'єктів стратегічного управління: підприємством в цілому, стратегічними господарськими підрозділами, функціональними сферами підприємства.

Стратегічні господарські підрозділи є самостійними структурними одиницями підприємства (корпорації), що орієнтується на певні стратегічні зони господарювання (сфери бізнесу), має своє коло конкурентів, ресурси, певну стратегію розвитку, яка відповідає загальній стратегії підприємства.

Функціональна сфера управління підприємством є сферою діяльності функціональних підсистем менеджменту – маркетингу, виробництва, управління персоналом, управління інноваціями тощо. Відповідно цим об'єктам стратегічного управління розробляються: базові стратегії, стратегії бізнесу (конкурентні стратегії) та функціональні стратегії.

Узагальнюючим результатом стратегічного управління є базова (корпоративна) стратегія діяльності. Вона формується на основі усебічного аналізу середовища господарювання, прогнозів його змін у майбутньому та оцінювання можливостей організації позиціонувати себе на ринку у планованій перспективі. Базова стратегія є довгостроковою моделлю діяльності усієї підприємницької структури; виступає еталоном системних управлінських дій, спрямованих на досягнення визначених вищим менеджментом цілей способами, що ґрунтуються на певних принципах та підходах до прийняття управлінських рішень.

Базова стратегія спрямована на отримання глобальних конкурентних переваг, які проявляються у низьких витратах і певних якостях продукції. Розроблена на їх основі бізнес-стратегії визначає способи досягнення та утримання конкурентних переваг в конкретній стратегічній зоні господарювання (сфері бізнесу).

Функціональні стратегії підприємства визначають способи і методи дій у фінансовій, маркетинговій сферах, управлінні персоналом тощо. Головна їх відмінність від стратегії вищого рівня полягає у спрямованості на внутрішнє середовище підприємства. Так, маркетингова стратегія може концентруватися на формуванні способів впливу на споживачів для збільшення обсягу продажу продукції підприємства відповідно до його стратегічних цілей. Фінансова стратегія може бути орієнтована на прискорення обороту грошових коштів, зниження рівня дебіторської заборгованості. Стратегія управління персоналом спрямована на забезпечення відповідності структури кадрів потребам організації на стратегічну перспективу та формування зацікавленості працівників у високому рівні результативності функціонування підприємства. Альтернативні стратегії сталого розвитку можуть бути реалізовані одним із варіантів (табл. 5.4) залежно від умов макросередовища і ресурсних можливостей підприємства.

Модель стратегічного планування інноваційної діяльності підприємства в межах базової стратегії наведена на рис. 5.9 [295].

Таблиця 5.4 – Стратегічні альтернативи базових стратегій підприємства

Варіант базової стратегії	Можливі стратегічні альтернативи
– зростання	Інтенсифікація ринку, інтегроване зростання, географічна експансія, міжфірмове співробітництво,
– стабілізації	Економія ресурсів, ревізія витрат, селективність, балансування на ринках, пошук нових стратегічних зон господарювання, зміна цінової політики
– виживання (реструктуризація)	Зміна товарної політики, зміна стратегії маркетингу, перепрофілювання підприємства, виділення окремих структурних підрозділів з утворенням нових юридичних осіб, об'єднання (злиття) підприємств з утворенням нової юридичної особи, удосконалення управління підприємством
– скорочення	Скорочення витрат чи окремих видів бізнесу

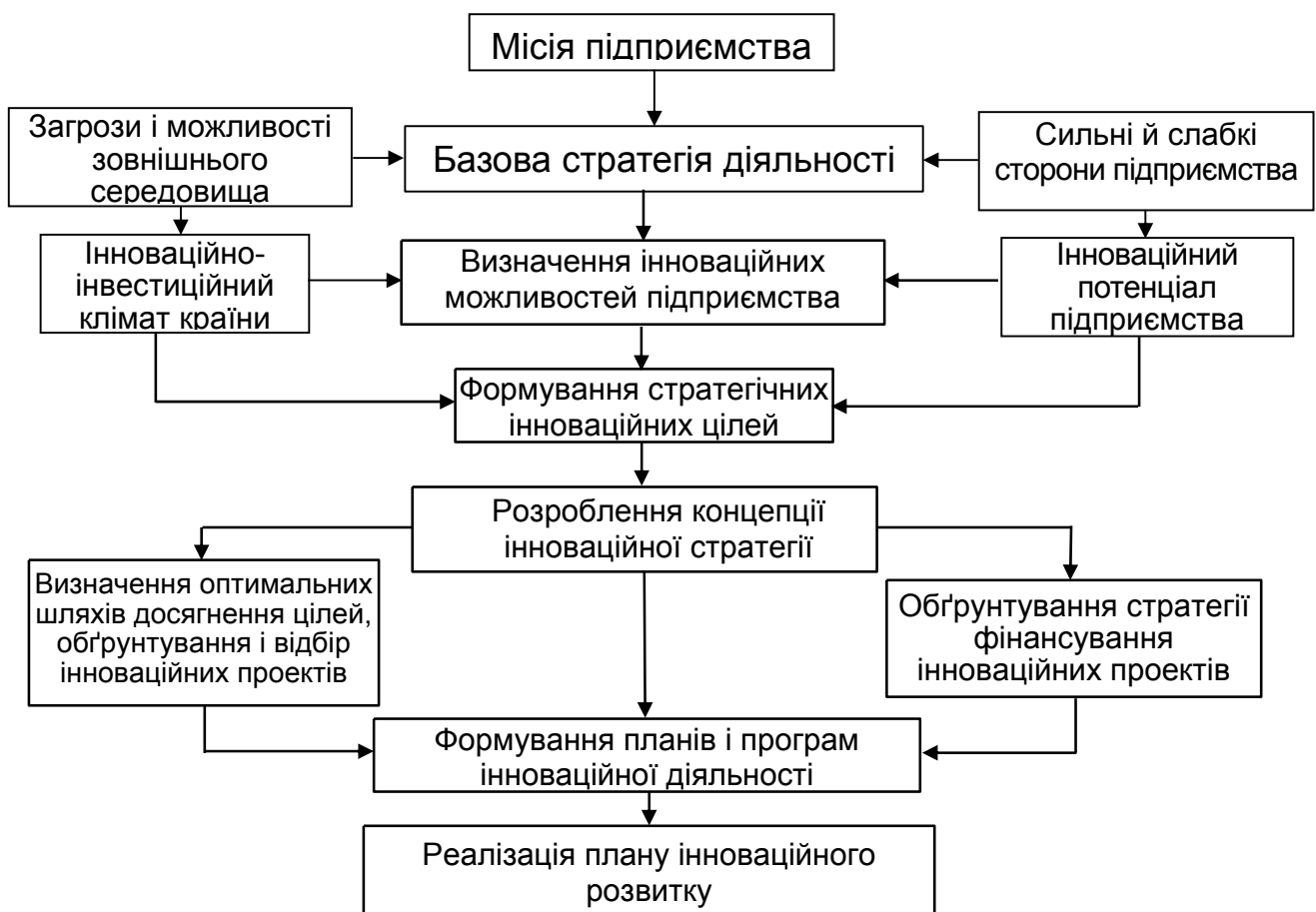


Рисунок 5.9 – Основні етапи стратегічного планування

Стратегічне управління підприємством, виходячи із його функціонального призначення, має забезпечити формування такої стратегії діяльності підприємства, реалізація якої дозволила б зміцнювати його конкурентні і ринкові позиції у довгостроковій перспективі. Це можливо лише тоді, коли організація буде здатною сформувати конкурентні переваги на своїх цільових ринках, тобто реалізувати стратегію конкурентоспроможності, основу якої складатимуть інноваційні підходи до задоволення попиту споживачів.

Стратегія інноваційного розвитку підприємства розробляється передусім для зміцнення його позицій у конкурентному середовищі. Найчастіше це пов'язується із певним видом діяльності, який на планований період має найкращі перспективи розвитку. Тому інноваційний розвиток підприємства може відбуватися в межах кластерно-корпоративної стратегії розвитку і реалізуватися через інтеграційного або диверсифікованого зростання. При цьому вибір стратегії інноваційного розвитку має здійснюватися з урахуванням здатності підприємства формувати конкурентні переваги у тому ринковому сегменті, розвиток якого передбачається.

Стратегія конкурентоспроможності передбачає як наступальні, так і захисні довгострокові дії, що обираються залежно від ситуації на ринку та ресурсних можливостей підприємства. Проте в кожному випадку їх реалізація має зміцнювати ринкові позиції підприємства.

Для вибору стратегії конкурентоспроможності важливим фактором є оцінка можливості підприємства сформувати певні конкурентні переваги, що забезпечують вищу споживчу цінність його продукції порівняно з іншими характеристиками суб'єктів господарювання на цьому ж сегменті ринку. Залежно від місця виникнення конкурентні переваги підприємства можуть бути «зовнішніми» і «внутрішніми».

Зовнішні конкурентні переваги формуються на основі споживчих цінностей товарів і збільшують ринкову силу підприємства. Стратегія, що базується на зовнішніх конкурентних перевагах є стратегією диференціації; орієнтується на з'ясування та задоволення потреб споживачів, що не можуть бути задоволеними існуючими товарами та послугами.

Внутрішні конкурентні переваги базуються на перевагах підприємства у витратах виробництва, адміністрування, створюючи умови для досягнення меншої, ніж у конкурента, собівартості та забезпечують більшу рентабельність і більшу стійкість до зниження ціни реалізації товару, що

нав'язується ринком чи конкурентами. Стратегія, заснована на внутрішніх конкурентних перевагах – це стратегія лідерства у витратах.

Конкурентні переваги завойовуються і утримуються тільки при постійному вдосконаленні сфер діяльності. Основними напрямками захисту конкурентних переваг можуть бути: монополія на ринку, патенти, ноу-хау, доступ до джерел сировини або до комунікацій. При визначенні конкурентних переваг підприємство має орієнтуватися на запити споживачів.

Ринкова поведінка будь-якого підприємства характеризується певною комбінацією стратегічних ідей. Водночас стратегічний вибір залежить передусім від характеристик ринкової ніші, на якій підприємство планує працювати. Так, умови ефективної діяльності на спеціалізованих ринках передбачають зосередження уваги на виробництві товарів. Для цього можна обраються два варіанти. Перший – це адаптація до ринкових запитів. Він найчастіше використовується, оскільки зазвичай ґрунтується на копіюванні уже створеного бізнесу. Якщо стандарти ведення такого бізнесу очевидні, а попит на продукцію досить значний, ця ринкова ніша швидко заповнюється продукцією інших підприємств, внаслідок чого скопійований бізнес швидко втрачає прибутковність.

Інший варіант, значно перспективніший для підприємства, оскільки дає можливість появи нових споживачів завдяки певним інноваційним продуктам. Вибір однієї із охарактеризованих стратегій інноваційного розвитку залежить не лише від ринкової кон'юнктури, та інноваційних і ресурсних можливостей підприємств, а й від інституційного середовища в країні, яке впливатиме на мотиваційні преференції власників бізнесу.

Приймаючи рішення про входження на певний сегмент ринку з огляду на власні переваги і ринкову кон'юнктуру, підприємство проектує бізнес-процеси з врахуванням норм чинного законодавства України і має можливість його поліпшити. Тут можуть бути різні варіанти, вибір яких залежить від інституційних чинників, векторів їх дії та сили впливу, що формує відповідні мотивації підприємця (рис. 5.10) [296].

Конкурентні переваги підприємства можуть бути реалізовані через активну інноваційну діяльність, в результаті якої створюється продукт з вищою споживчою вартістю (інноваційна модель) чи шляхом ініціювання різних форм інтеграції, які дають змогу зменшити ризики ринкової взаємодії (інтеграційна модель). При неможливості інноваційного розвитку для уникнення банкрутства підприємство шукає можливість увійти в орбіту потужнішого бізнесу, зменшуючи цим самим свої трансакційні витрати і пропонуючи взамін той ресурс, який здатний створювати синергію при його

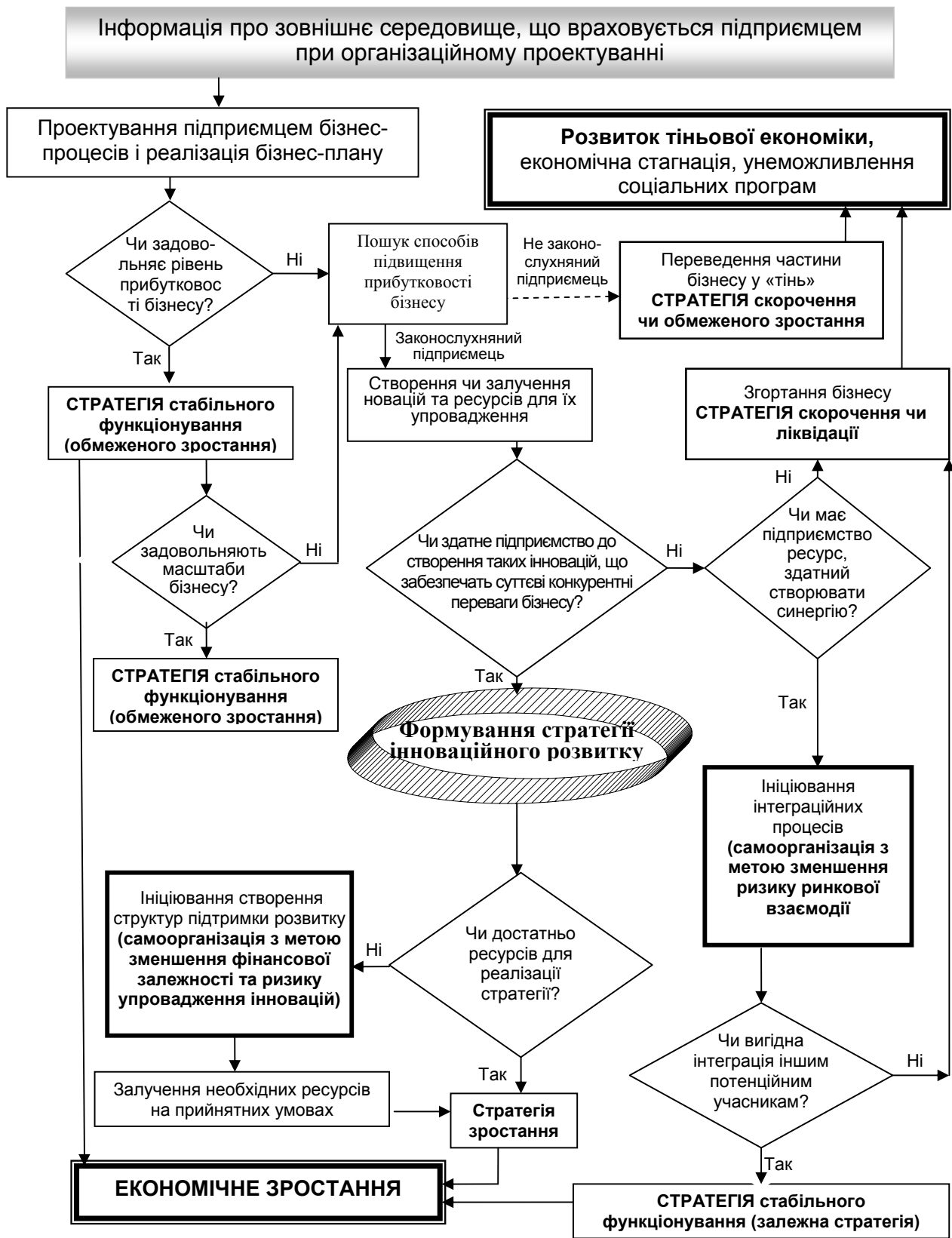


Рисунок 5.10 – Стратегічні альтернативи суб'єктів підприємництва у ринковому середовищі

колективному використанні. Саме завдяки можливості забезпечення синергічного ефекту від колективного використання пропонованого ресурсу інтеграція стає вигідною всім її учасникам. Такий варіант розвитку підприємства є найбільш ефективний для суспільства. При цьому забезпечується більш економічна віддача на вкладений ресурс.

Розробка і реалізація стратегії та програм сталого розвитку підприємства, коригування цільових орієнтирів об'єктивно обумовлюють необхідність відповідних змін в системі управління, які можуть бути радикальними, адаптивними, активними і превентивними. Система стратегічних програм та заходів, рівень змін в системі управління мають розроблятися з врахуванням потенціалу підприємства і визначених цільових настанов.

Обов'язковими елементами системи управління, що необхідні для реалізації стратегії системи сталого розвитку підприємства, є:

- система діалогового потенціалу сталого розвитку та стану зовнішнього середовища, що передбачає створення особливої інформаційно-аналітичної системи, яка здатна завчасно виявляти ризики та загрози нормальному функціонуванню підприємства та реалізації стратегії сталого розвитку, прогнозувати зміну потенціалу, виявляти і прогнозувати додаткові фактори успіху. Для вирішення цих завдань передбачається використовувати: SWOT-аналіз (5.3, рис. 5.13), методики оцінки потенціалу, методів та інструментарію прогнозування сталого розвитку, маркетингу, ризик-менеджменту, контролінгу;

- стратегічний аналіз і стратегічне планування, які передбачають використання методів: «творчих нарад», бенчмаркінгу, рейтингових оцінок, методу Дельфі, стратегічного і портфельного аналізу та ін.;

- система моніторингу рівня результативності підприємств та система соціальної звітності;

- система мотивації, яка враховує індивідуальний внесок в кінцевий результат як окремих підрозділів, так і працівників підприємства і включає програми додаткового матеріального стимулювання, розвитку персоналу та соціальний пакет;

- стратегічний контроль та реагування;

- системи сертифікації і відповідності міжнародним стандартам та соціальної відповідальності бізнесу.

Важливим етапом реалізації стратегії сталого розвитку є оцінка досягнутого рівня результативності, що передбачає необхідність здійснення контролю та аналізу ефективності розроблених і впроваджених підприємством програм та заходів. Для вирішення поставлених завдань

необхідним є розробка системи показників-індикаторів, критеріїв оцінки та періодичності їх визначення. Враховуючи особливості концепції сталого розвитку об'єктом оцінки є досягнуті підприємством результати в економічній, екологічній і соціальній сферах, що засвідчують його здобутки у підвищенні добробуту власників і персоналу та суспільного добробуту, що проявляється в покращенні екологічної і соціальної ситуації в мікросередовищі підприємства, зростанні економічного добробуту населення.

Критерії результативності діяльності підприємства мають відображати вплив реалізованих стратегічних програм і заходів сталого розвитку на зростання доданої вартості підприємства та підвищення добробуту власників, персоналу і суспільства, відображаючи всі економічні, екологічні та соціальні аспекти через відповідну систему показників.

Соціальна звітність підприємства має відповідати міжнародним стандартам AA 1000 і SA8000 [289, 290]: охоплювати весь діапазон показників; оцінювати їх повноту і вплив на зовнішнє середовище; забезпечувати точність та суттєвість змісту звітної інформації для зацікавлених сторін; відображати здатність організації реагувати на запити та взаємодіяти з ними; враховувати як поточну інформацію, так і можливі її зміни.

Отже, основними критеріями оцінки результативності реалізації стратегії сталого розвитку підприємства можуть бути: фактичні та планові показники підприємства; зростання доданої вартості; показники структури капіталу підприємства, рентабельності, ділової активності, фінансової стійкості, ліквідності, рівня заробітної плати; фактичні та планові показники екологічної і соціальної сфер діяльності; на рівні суспільства – фактичні та планові показники фінансово-економічної, екологічної і соціальної результативності.

Забезпечення стратегії сталого розвитку шкіряного публічного підприємства АТ «Чинбар» наведено на рис. 5.11.

В системі забезпечення сталого розвитку підприємства щодо єдиної економіко-еколого-соціальної сфери діяльності домінуюче значення належить розробці та впровадженню ресурсозберігаючих екологічно ефективних технологій виробництва шкіряних матеріалів. Разом з тим, керівництвом підприємства приділяється велика увага екологічним і соціальним аспектам діяльності.

Оскільки на виробництві використовується великий асортимент хімічних матеріалів, в тому числі екологічно шкідливих, то зменшення їх витрат позитивно позначається на зниженні їх вмісту у відпрацьованих розчинах, що підвищує ефективність використання очистних споруд і зменшує витрати на їх експлуатацію. При цьому знижується собівартість продукції та поліпшуються санітарно-гігієнічні умови праці.

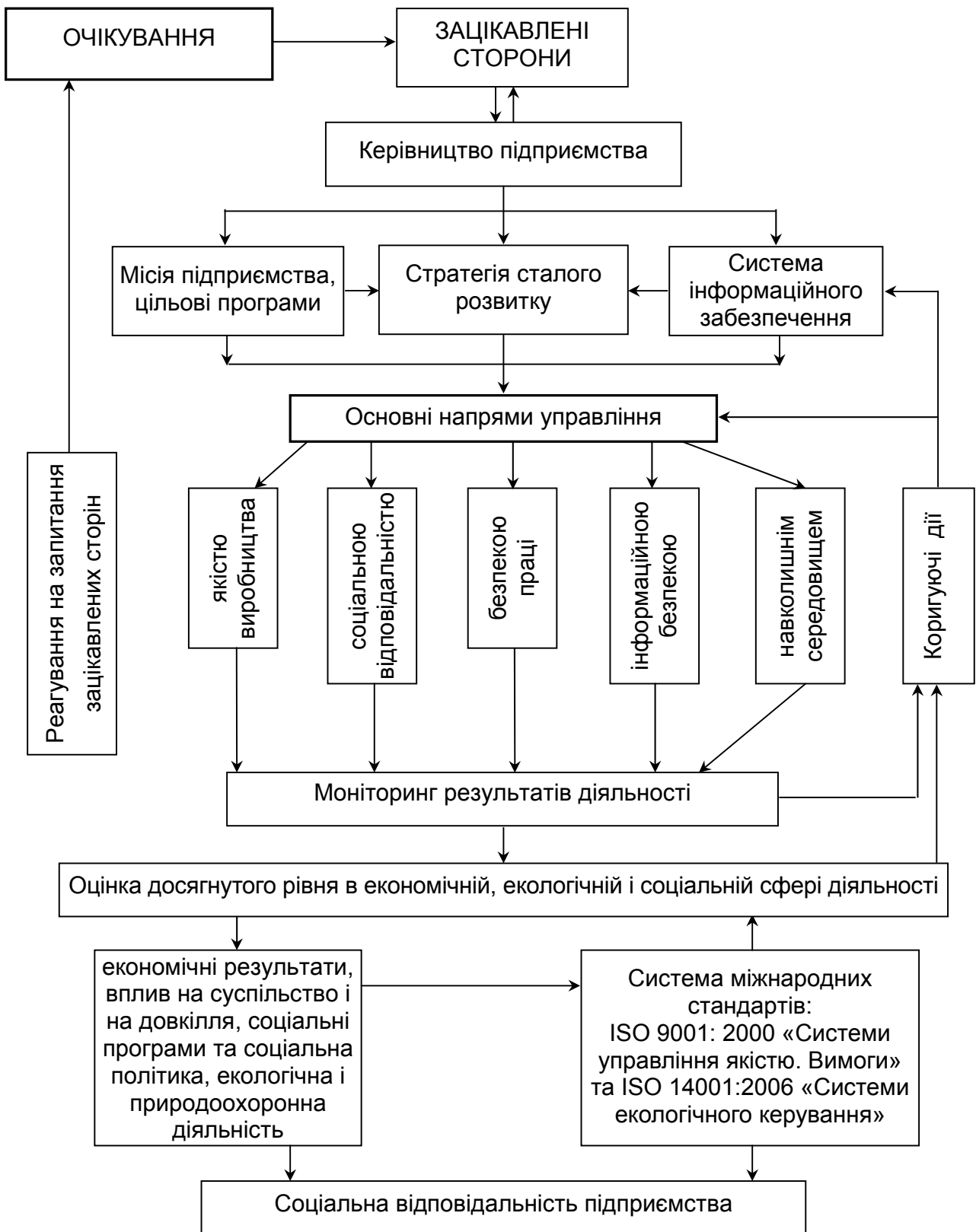


Рисунок 5.11 – Система забезпечення стратегії сталого розвитку ПАТ «Чинбар»

Впровадження інноваційних технологій переробки натуральної сировини в шкіряні матеріали, порівняно з існуючими технологіями, відзначається використанням природних матеріалів національного виробництва, суттєвим зменшенням витрат реагентів імпортного виробництва, значною економією матеріальних та енергетичних ресурсів і, відповідно, високою економіко-екологічною ефективністю. Це стосується комплексу технологій отримання поліфункціональних шкіряних матеріалів, зокрема, відмочувально-зольних, дубильних, додублювально-наповнювальних та оздоблювальних.

Ефективність розроблених відмочувально-зольних процесів оцінюється комплексним показником відносного рівня ресурсоємності та екологічної чистоти технологій, які характеризуються зменшенням витрат основних екологічно шкідливих хімічних реагентів – сульфідом натрію і гідроксидом кальцію, води, енергетичних затрат, зменшенням концентрації речовин, в тому числі й продуктів деструкції кератину у відпрацьованих розчинах (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Економіко-екологічна ефективність відмочувально-зольних технологій

Показник ефективності	Безрозмірні значення показників за технологіями двостадійного зоління	
	з імунізацією волосу	універсальною
Відносний рівень ресурсоємності <sup>1</sup>		
за сульфідом натрію	0,68	0,71
– гідроксидом кальцію	0,37	0,41
– водою	0,39	0,42
– енергією	0,49	0,54
Відносний рівень екологічної чистоти <sup>2</sup>		
за сульфідом натрію	0,6	0,575
гідроксидом кальцію	0,25	0,263
кератином	0,042	0,027
Комплексний показник <sup>3</sup>		
ресурсоємності	0,518	0,553
екологічної чистоти	0,307	0,293

Примітки: <sup>1</sup> Відношення витрат матеріалів у натуральних одиницях за новою до раніше існуючої технології;

<sup>2</sup> Відношення концентрації забруднюючого хімічного реагенту у відпрацьованому технологічному розчині за новою до раніше існуючої технології;

<sup>3</sup> Визначаються сумою добутоків вагомості безрозмірних показників ресурсоємності технологій (екологічної чистоти) і одиничних показників відносного рівня їх ресурсоємності (екологічної чистоти)

Як видно з наведених даних, розроблені технології зоління шкіряної сировини переважають існуючу технологію за комплексним показником ресурсоємності та екологічної чистоти, відповідно в 1,8-1,9 і 3,2-3,4 рази. Впровадження універсальної технології відмочувально-зольних процесів забезпечує економію шкіряної сировини на 4,7 %, а тривалість обробки скорочується на 23 год. (у 2,3 рази), що суттєво впливає на зменшення собівартості шкіряних матеріалів. При цьому технологію універсального зневолошування-зоління можна вважати перспективною з економіко-екологічної точки зору для широкого впровадження у промислове виробництво. Особливо слід відзначити, що ця технологія характеризується зменшенням вмісту продуктів деструкції кератину у відпрацьованих розчинах майже в 40 раз завдяки утилізації волосяного покриву.

Розроблені технології хромового дублення двоєного шкіряного напівфабрикату [297] відзначаються зменшенням витрат матеріальних ресурсів в технологіях дублення шкіряного напівфабрикату порівняно з раніше існуючою технологією досягнуто значного зменшення витрат матеріальних ресурсів. Зокрема, ці технології дублення забезпечили скорочення витрат екологічно шкідливих сполук хрому і хлориду натрію відповідно в 1,8-1,9 і 2,4 рази, води до 3,5 раз, а вміст сполук хрому у відпрацьованих розчинах знизився до 24 раз. Одночасно скоротилась і тривалість обробки напівфабрикату у 1,8-4,7 рази залежно від виду сировини і особливостей технології.

Аналіз технологій аніонно-катіонного і хромбентонітового дублення двоєного напівфабрикату (табл. 5.6) [298] дав можливість визначити їх економіко-екологічну ефективність на основі врахування питомої ваги економічної та екологічної складових. За ресурсними витратами технологія аніонно-катіонного дублення є більш ресурсощадною порівняно з раніше існуючою в три рази, а за екологічною чистотою – у 20 раз. Слід відзначити, що технологія хромбентонітового дублення також відноситься до екологічно ефективних і за екологічною чистотою переважає раніше існуючу у 5,5 раз навіть без врахування витрат екологічно сірчаної кислоти, що належить до I класу небезпеки, і використовується в еталонній технології. Повне виключення сполук хрому з процесу дублення і впровадження технології органо-мунеральної обробки сприяло отриманню екологічно чистих шкіряних матеріалів, зокрема медичного призначення – для виготовлення протезних виробів тощо. При цьому суттєво підвищується ефективність використання шкіряних відходів, оскільки спрощується їх переробка.

**Таблиця 5.6 – Економіко-екологічна ефективність технологій хромового дублення**

Ресурс <sup>1</sup> і показник ефективності	Витрати ресурсів за технологіями дублення		
	хромбентонітового	аніонно-катионного	раніше існуюча
Хлорид натрію, кг	180	75	180
Мурашина кислота (85 %), кг	6	–	9
Сірчана кислота (100 %), кг	–	–	24
Хромовий дубитель, кг	120	132	240
Карбонат натрію, кг	9	4,95	9
Електролітостійка емульсія, кг	–	20,4	–
Вода, т	1,8	0,6	2,1
Енергія, кВт	110	44	210
Сумарна витрата, грн.	16507,0	6508,0	20291,0
<b>Залишок хімічних реагентів</b>			
Хлорид натрію, кг	162	67,5	162
Хромовий дубитель, кг	2,56	0,6	14,5
Сумарна витрата, грн.	188,26	74,78	293,74
Комплексний показник ресурсоємності	0,81	0,32	1
– екологічної чистоти	0,18	0,14	1

Примітка. <sup>1</sup>Матеріальні витрати наведені в розрахунку на отримання 50000 дм<sup>2</sup> шкіряного матеріалу

На фінішних стадіях обробки шкіряного напівфабрикату завдяки впровадженню у промислове виробництво розроблених технологій оздоблення шкір різного поліфункціонального призначення дало змогу досягти економії хімічних матеріалів за рахунок зменшення витрат до 3,6 раз, в тому числі відмовитись від використання токсичних органічних розчинників внаслідок заміни розчинів полімер їх водними дисперсіями, що забезпечило суттєве зниження собівартості шкіряних матеріалів, екологічного навантаження на природне середовище та поліпшення санітарно-гігієнічних умов праці на виробництві.

При оцінці ефективності розроблених технологій і виробництва в цілому суттєве значення має розвиток його соціальної сфери, що включає підвищення заробітної плати працівникам підприємства, розширення виробництва за рахунок створення нових робочих місць, збільшення фінансових надходжень до бюджету різних рівнів, тощо, і безпосередньо залежить від економіко-екологічного розвитку виробництва та, в свою чергу, його стимулює.

### **5.3 Роль наукових досліджень в організації і ефективному функціонуванні виробництва шкіряних матеріалів**

Для створення науково-обґрунтованих ресурсозбережних технологій шкіряного виробництва та сталого розвитку підприємства, враховуючи особливості цих технологій, необхідно проведення систематичних наукових досліджень в напрямках встановлення механізмів хімічних процесів, удосконалення систем управління виробництвом, комплексних показників якості та конкурентоспроможності виробництва і продукції з врахуванням стану на внутрішньому і зовнішньому ринках та поліпшення інвестиційних умов розвитку підприємства. При цьому суттєве значення має розробка нових методів оцінки як економічної, так і екологічної сфер діяльності підприємств шкіряної промисловості.

Формування стратегічного інноваційного розвитку підприємства вимагає проведення систематичних досліджень в напрямку аналізу його внутрішнього і зовнішнього середовища, формування базової стратегії за альтернативними варіантами, розвитку з використанням бенчмаркінгу, SWOT-аналізу, методу Дельфі, стратегічного і портфельного аналізу, тощо [299-301]. При цьому особлива увага приділяється рівню інноваційного потенціалу підприємства, стану внутрішнього і зовнішнього ринків та ін. При аналізі внутрішнього середовища підприємства проводиться оцінка рівня його інноваційного потенціалу і визначається відповідність елементів внутрішнього середовища підприємства завданням його ефективного функціонування й розвитку. Останнє великою мірою залежить від досконалості його внутрішнього середовища, яка забезпечується взаємною відповідністю системи внутрішніх елементів та їх раціональною взаємодією, заснованою на принципі динамічної рівноваги, що формує його виробничо-технічний потенціал, забезпечує здатність стабільно функціонувати в межах обраної стратегії, незважаючи на зміни, які відбуваються у зовнішньому середовищі.

Розвиток виробничо-технічного потенціалу відбувається завдяки ефективній взаємодії всіх елементів підприємства. Однак, як показали результати діяльності ряду підприємств, досить часто при стабільній роботі у певних умовах, вони стикаються із значними труднощами при зміні цих умов внаслідок інертності елементів свого внутрішнього середовища. В таких випадках в процесі аналізу внутрішнього середовища визнають слабкі ланки, які заважають реалізації стратегії сталого розвитку, оскільки вони є першочерговими об'єктами інноваційної діяльності

підприємства. При цьому, наскільки ефективно менеджери оцінять загрози, зумовлені наявністю слабких ланок внутрішнього середовища, які будуть ліквідовані, залежить здатність підприємства розвиватись.

Будь яке підприємство в своїй діяльності характеризується наявністю як сильних, так і слабких сторін (табл. 5.7).

**Таблиця 5.7 – Сильні й слабкі сторони підприємства**

Сильні сторони	Слабкі сторони
міцні ринкові позиції; великі масштаби діяльності; наявність унікальної технології; переваги у сфері витрат; високу кваліфікацію працівників; позитивний імідж; наявність інновацій і можливості їх реалізації; винахідливість у функціональних сферах діяльності; стійке фінансове становище; доступ до закритих для широкого загалу джерел інформації; можливість залучення рідкісних ресурсів тощо	нездатність фінансувати необхідні зміни стратегії; застарілі технології; відсутність управлінського хисту і концептуального мислення у вищого керівництва; надмірна централізація управління; відсутність деяких видів ключової кваліфікації та компетенції у працівників; відставання досліджень і розробок; відсутність ефективної системи контролю; неефективні системи мотивації та оплати праці; надто вузька спеціалізація; слабка маркетингова діяльність тощо

Цей перелік містить позиції, що стосуються безпосередньо інноваційної діяльності і дають змогу оцінити інноваційний потенціал підприємства, який формує його здатність створювати й використовувати інновації та впливати на вибір і реалізацію інноваційної стратегії.

Встановлено, що великі підприємства з потужним виробничо-технічним потенціалом є здебільшого інертнішими щодо інноваційних змін, ніж невеликі фірми, які часто не мають необхідних ресурсних можливостей для реалізації значних інноваційних проектів. В зв'язку з цим існує тенденція великих підприємств до менших змін порівняно з невеликими, що свідчить про їх різний інноваційний потенціал, який характеризується в основному ресурсною складовою і може мати невикористані, приховані можливості накопичених ресурсів. Останні можуть бути задіяні для досягнення цілей економічних суб'єктів. Деякі науковці використовують для характеристики інноваційного потенціалу показники результативності, як сукупність певних параметрів, що характеризують інноваційну

діяльність підприємства – наукомісткість виробництва, рівень якості і конкурентоспроможності продукції, показники оновлення продукції та її експортоспроможності.

Інноваційний потенціал, як сукупність ресурсів та умов діяльності, що формують його готовність і здатність до інноваційного розвитку, залежить від багатьох параметрів внутрішнього середовища підприємства – його організаційної структури, системи менеджменту, професійно-кваліфікаційного складу промислово-виробничого персоналу, зовнішніх умов господарської діяльності та інших чинників (табл. 5.8) [295]. Важливо, щоб характеристики внутрішнього середовища забезпечували його готовність до змін. Позитивно впливає на інноваційний потенціал децентралізація в прийнятті рішень, низький рівень формалізації і регламентації управлінських робіт, здатність системи менеджменту гнучко перебудовуватися відповідно до змін завдань і умов діяльності.

**Таблиця 5.8 – Структура і рівень інноваційного потенціалу підприємства**

Елементи організаційного механізму	Інноваційний потенціал	
	Низький	Високий
<i>Організаційні цілі</i>		
Загальні	Максимізація поточних прибутків	Задоволення потреб споживачів
Маркетингові	Максимізація обсягів збуту продукції, що випускається	Визначення перспективних напрямків розвитку продукції і диверсифікації виробництва
Фінансові	Фінансування поточних витрат, орієнтація на власні кошти	Пошук можливостей залучення зовнішніх джерел для інвестування інноваційних проектів
Виробничі	Забезпечення ритмічності виробництва, мінімізація виробничих витрат	Максимальне використання можливостей існуючої технології виробництва щодо розвитку продукту і диверсифікації виробництва
Індивідуальні цілі працівників	Вирішення поточних завдань у межах свого робочого місця	Пошук можливостей вдосконалення роботи, в тому числі і поза межами свого робочого місця
<i>Структура і система управління</i>		
Тип структури	Лінійна, функціональна, лінійно-функціональна	Лінійно-штабна, лінійно-функціональна з елементами програмно-цільових організаційних утворень, матричні та проектні структури

## Продовження таблиці 5.8

Зв'язки між структурними елементами	Переважно вертикальні, за усталеним скалярним ланцюгом	Поєднання вертикальних і горизонтальних з переважанням горизонтальних
Тип підпорядкування	Чітко визначена ієрархія	Постійні зміни лідерів (групових чи індивідуальних) в залежності від характеру вирішуваних проблем
Практика делегування повноважень	Високий рівень централізації	Високий рівень децентралізації
Рівень стандартизації процедур	Жорсткий розподіл трудових функцій	Тимчасове закріплення роботи за інтегрованими проектними групами
Стиль управління	Авторитарний, заснований на жорсткому контролі за виконанням поставлених завдань	Демократичний, заснований на співробітництві та залученні персоналу до розробки рішень
Методи прийняття рішень	Здебільшого індивідуальні, засновані на минулому досвіді і здоровому глузді	Евристичні, креативні, із залученням експертів та зовнішніх консультантів, групі
Система інформування персоналу	Оперативна інформація про виконання планових завдань певним підрозділом	Докладне інформування про діяльність організації в цілому, її проблеми та завдання
Методи управління	Переважно адміністративні	Переважно економічні
<i>Технологія</i>		
Технологічні процеси	Стабільні, стандартизовані	Плодотворні, здатні до перенастроювання
Обладнання	Високоспеціалізоване	Універсального типу чи гнучкі автоматизовані виробничі модулі
Виробничі приміщення	Спеціально спроектовані під певний виробничий процес з метою повного використання простору	Універсального типу, наявність резервних площ та можливість перекомпонування виробничого простору
<i>Персонал</i>		
Політика набору персоналу	Підбір персоналу за схемою заповнення наявних вакансій	Підбір персоналу за схемою створення робочих місць для ключових працівників
Політика розвитку персоналу	Поглиблення знань згідно існуючої спеціалізації	Отримання знань у суміжних сферах діяльності
Мобільність персоналу	Мінімальна, здебільшого за ієрархічною градацією	Можливість горизонтальних і вертикальних переміщень згідно із завданнями
Оплата праці	Оплата на основі витрат праці	Оплата на основі досягнутих результатів

## Продовження таблиці 5.8

Мотивація бажаної поведінки	Заохочення виконавчої дисципліни	Заохочення ініціативності
Організаційна культура	Переважають формальні, знеособлені стосунки	Сильно розвинена організаційна культура, довірливі стосунки у колективі, дух корпоративної єдності

З іншого боку інноваційний потенціал підприємства в значній мірі визначається техніко-технологічними характеристиками виробничого устаткування, його здатністю до переналаджування тощо. Суттєве значення мають творча атмосфера співпраці, стиль управління та мотиваційні преференції працівників підприємства. Високий потенціал характеризує спроможність підприємства в цілому вести інноваційний пошук і здійснювати організаційні зміни у процесі реалізації будь-якої інноваційної стратегії.

Для її реалізації необхідний детальний підхід до аналізу інноваційного потенціалу, з використанням, зокрема, схеми «ресурси – функції – проекти», яка застосовується ще на стадії обґрунтування інноваційного проекту і охоплює:

- аналіз проблеми розвитку підприємства і постановку завдання, що входить у програму вирішення проблеми;
- аналіз середовища вирішення проблеми;
- оцінку ресурсного потенціалу щодо постановки інноваційного завдання (забезпечення проекту ресурсами);
- оцінку здатності персоналу досягати зазначені результати діяльності (ресурсне забезпечення управлінських функцій);
- оцінку рівня забезпечення проекту необхідними для його реалізації функціями (функціональне забезпечення проекту);
- інтегральну оцінку потенціалу підприємства, його готовності вирішити інноваційне завдання;
- визначення основних заходів, які потрібно здійснити на підприємстві для досягнення необхідного потенціалу щодо реалізації інноваційного проекту.

Отже, інноваційний потенціал підприємства в основному характеризується елементами внутрішнього середовища, які визначають його здатність і готовність до змін. Вони формуються у процесі становлення, функціонування і розвитку підприємства і, з одного боку, відбивають його існуючі можливості, накопичені в ході цього процесу, та його здатність до оптимального функціонування і розвитку, а з іншого –

актуалізують нові можливості, що з'являються внаслідок синергічного ефекту поєднання структурних елементів, в результаті чого накопичуються інтелектуальні ресурси для інноваційного розвитку підприємства.

Разом з тим інноваційна активність підприємства суттєво залежить від кон'юнктури ринку і вимагає проведення детальних досліджень в напрямку підвищення конкурентоспроможності і визначення факторів макросередовища, на які може впливати підприємство. Для цього рекомендують диференціювати підходи до аналізу факторів макро- і мікрооточення, оскільки вони впливають на підприємство з різною силою і прогнозування цього впливу може дати відчутні результати. Фактори макросередовища можуть однаковою мірою впливають на діяльність усіх підприємств певної галузевої групи і, як правило, є малоконтрольованими, особливо для малих і середніх підприємств. Проте їхня динаміка може бути недостатньо прогнозованою, що характерно для умов ведення бізнесу в Україні. З цих причин аналіз макрооточення тільки тоді дає для підприємства достатній ефект, коли він здійснюється кваліфіковано, із залученням всієї необхідної інформації, в тому числі й «закритих» джерел. Для систематизації досліджень цих факторів рекомендується використовувати стандартну методіку PEST-аналізу, за результатами якої оцінюють стан макрооточення. Така система критеріїв за основними видами факторів непрямої дії, які можуть суттєво впливати на рішення щодо вибору стратегії сталого розвитку, в тому числі інноваційної, наведена у табл. 5.9.

Кожне підприємство встановлює для себе певні граничні значення відхилень конкретних критеріїв, вихід за межі яких свідчатиме про необхідність розроблення оперативних заходів для усунення загроз з використання нових інноваційних рішень. Особливо важливо у цьому аналізі вміти передбачувати майбутні зміни у перебігу подій. Це стосується передусім змін у законодавстві, оскільки вони шляхом введення чи відміни пільг можуть істотно порушити баланс сил на ринку, який склався на даний момент.

Великий вплив на інноваційну активність мають і деякі інші інституційні чинники, що формують умови економічної діяльності. Так, прогалини в чинному законодавстві України, що створюють незаслужені конкурентні переваги деяким підприємницьким суб'єктам без упровадження ними інновацій, заохочують рентоорієнтовану поведінку, що передбачає лише використання певних ресурсів без їх відновлення, втрату ними інтересу до інновацій. Поряд з цим високі кредитні ставки перешкоджають залученню інвестицій на реалізацію великомасштабних інноваційних

проектів. Тим самим формується негативний інноваційно-інвестиційний клімат, який не дає змоги розвиватися інноваційним процесам.

Таблиця 5.9 – Критерії факторів непрямої дії (макрооточення)

Фактори	Критерії
Економічні	цикли ділової активності; рівень інфляції; ставка банківського процента; обмінний курс валют; величина ВВП; рівень зайнятості населення
Науково-технічні	тенденції науково-технологічного розвитку галузі; частка ВВП, що спрямовується на наукові дослідження; пріоритетність зусиль уряду на певних науково-технологічних напрямках; стан охорони права інтелектуальної власності; структурні зрушення у економіці
Політичні	державне регулювання зовнішньоекономічної діяльності; політична обстановка; обмеження на виробництво та продаж деяких видів товарів
Правові	податкове законодавство; митне законодавство; Закон про антимонопольну діяльність; закони та правові акти, що захищають права споживачів; обмеження патентно-ліцензійного характеру; закони та правові акти, що регламентують підприємницьку діяльність
Соціально-культурні	індекс розвитку людини; звичаї і традиції, що склались у суспільстві; усталені стереотипи поведінки

Отже, головним завданням аналізу факторів макрооточення є прогнозування майбутніх змін у перебігу подій, на які підприємство не може вплинути, але які повинно врахувати для того, щоб не зазнати невдач. Важливо правильно оцінити перспективи ринку новацій для того, щоб здійснити випереджувальні дії по відношенню до конкурентів. Проте великим підприємствам слід оцінити і свою здатність лобювати певні зміни у макрооточенні, які могли б посилити їхні позиції.

Інший підхід має використовуватися при аналізові факторів безпосереднього оточення. Оскільки підприємство є системоутворюючим ядром мікросередовища, то будь-які зміни в його діяльності впливають на всі взаємопов'язані з ним елементи середовища і на середовище в цілому. Тому

його аналіз дає змогу встановити, яким чином менеджмент підприємства може цілеспрямовано впливати на своє безпосереднє оточення. Саме в цьому напрямку повинні розроблятися інновації, що формуватимуть його конкурентні переваги. Однак основні суб'єкти мікрооточення накладають на діяльність підприємства певні обмеження, які мають враховуватися при формуванні стратегії сталого розвитку (табл. 5.10).

**Таблиця 5.10 – Обмеження, що накладаються суб'єктами мікрооточення на діяльність підприємства**

Суб'єкти мікрооточення	Можливі обмеження
Постачальники	ціни на матеріальні ресурси, напівфабрикати, послуги; якість ресурсів і обсяги їх постачання; терміни і регулярність постачання; умови постачання
Споживачі	якість продукції і послуг; обсяг продажу; смаки та переваги щодо характеристик продукції; ціна продукції; ринки збуту продукції
Конкуренти	ціна товарів-замінників та аналогічних товарів та їх конкурентоспроможність за якісними характеристиками; місткість ринкового сегменту; характер інноваційної та маркетингової стратегії; технологія формування смаків та переваг споживачів

Аналіз споживачів дає можливість скласти їх профіль. При цьому встановити, який продукт найбільш прийнятний для споживачів, можливість його альтернативної заміни, необхідність удосконалення чи модифікації, наскільки він є нагальним, на який обсяг продажу підприємство може розраховувати за умови освоєння виробництва нового виду, можливість розширення кола покупців тощо.

Аналіз постачальників повинен здійснюватися не лише з погляду їх ресурсних можливостей, а й з урахуванням перспектив інтеграції з ними для зменшення залежності від коливань ринкової кон'юнктури чи об'єднання зусиль для створення нового продукту.

Розробка стратегії інноваційного розвитку підприємства передбачає проведення комплексу досліджень умов і факторів зовнішнього середовища, сфера діяльності підприємства, номенклатури та асортимент його продукції, тривалості життєвого циклу товарів і можливості підприємства здійснювати моніторинг науково-технічної інформації щодо

ринку новацій, системи управління, науково-технічного і технологічного потенціалу та ін.

При обґрунтуванні вибору інноваційної стратегії враховується її відповідність базовій стратегії розвитку підприємства, прийнятність за рівнем ризику і передбачуваності готовності ринку до сприйняття нових видів продукції. Напрями вибору інноваційної стратегії можна представити у виді матриці (рис.5.12) [295].

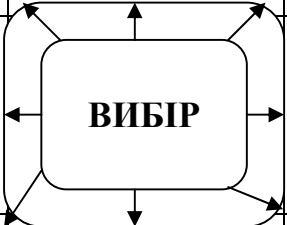
<b>Ринкова позиція</b>	Сильна	Придбання іншої фірми (венчурної) і реалізація стратегії наступу чи «ніші»	Імітаційна стратегія («вслід за лідерами»)	Технологічне лідерство, інтенсивні НДПКР – наступальна стратегія
	Сприятлива	Захисна стратегія (раціоналізація процесів)		Пошук вигідних сфер застосування технологій (стратегія «за нагодою»)
	Слабка	Скорочення або ліквідація бізнесу		Залежна стратегія
<b>Інноваційний потенціал</b>				
		Слабкий	Середній	Сильний

Рисунок 5.12 – Матриця вибору інноваційної стратегії

Як видно з рис. 5.12 існують різні варіанти інноваційних стратегій. Вибір підприємством своєї стратегії залежить від інноваційного потенціалу, фінансового стану підприємства і відповідності їх умовам внутрішнього і зовнішнього ринку. Зокрема, стратегія наступу характерна для великих підприємств з високим технічним рівнем виробництва і великими фінансовими можливостями. Тоді як залежна стратегія характерна, в основному, для малих підприємств, які не здатні створити власний конкурентоспроможний бізнес і виступають субпідрядниками великих компаній. Стратегія ж «за нагодою» чи «стратегія «ніші» характерні також для малих підприємств, які швидко реагують на своєчасне виявлення ринкових можливостей. Така стратегія може бути складовою як наступальної, так і захисної загальної стратегії залежно від місткості ринкової ніші.

З метою оцінки інноваційного розвитку підприємства використовується методика, яка має назву «бенчмаркінг» [299, 300], що полягає у порівняльному аналізі ключових факторів успіху – параметрів бізнесу підприємства та його основних конкурентів. В основу бенчмаркінгу покладено порівняння продукції, що випускається конкурентом з продукцією підприємства. Найважливішим компонентом бенчмаркінгу є внутрішньо фірмові технології ведення бізнесу, на основі яких і визначаються критерії порівняння конкурентних переваг підприємства. Бенчмаркінг можна розглядати як концепцію, що спонукає підприємство до постійного самовдосконалення, пошуку нових ідей та їх впровадження в практику господарювання.

Іншим методом оцінки інноваційного потенціалу підприємства є SWOT-аналіз, який враховує також вплив чинників зовнішнього середовища і широко використовується при розробці стратегії сталого розвитку підприємства, конкурентоздатності продукції тощо.

Проведення SWOT-аналізу умовно можна уявити як ряд етапів [301]. На першому етапі глибоко вивчаються сильні сторони – конкурентні переваги фірми. На другому – слабкі сторони фірми.

Дослідження інноваційного потенціалу підприємства починається з аналізу конкурентоспроможності товарів, що випускаються, та їх присутності на всіх ринках. Будується «дерево» показників конкурентоспроможності: на нульовому рівні визначається комплексний показник конкурентоспроможності конкретного товару; на першому рівні – корисний ефект (інтегральний показник якості), сукупні витрати, умови застосування товару; на другому рівні – конкретні показники і т. д. Збираються чи прогнозуються аналогічні показники по товарах-конкурентах та визначаються слабкі сторони по розглянутих на першому етапі конкурентних перевагах фірми.

На третьому етапі SWOT-аналізу з метою прогнозування стратегічних і тактичних загроз фірмі та своєчасного запобігання збитків від них, вивчаються показники макросередовища фірми (політичні, економічні, технологічні, ринкові, тощо).

На четвертому – вивчаються стратегічні й тактичні можливості фірми (капітал, активи, тощо), необхідні для запобігання загроз, зменшення слабких і зростання сильних сторін.

На п'ятому етапі аналізу узгоджуються сильні сторони з можливостями для формування проекту окремих розділів стратегії фірми.

Узагальнюючим елементом SWOT-аналізу є матриця сильних та слабких сторін, можливостей та загроз фірми (рис. 5.13). Аналізу

підлягають найважливіші переваги та слабкі сторони, що мають безпосереднє відношення до об'єкту аналізу. Для виділення найважливіших по своїй значущості сторін переваг та слабких сторін всі чинники мають бути ранжовані від найважливіших до другорядних.

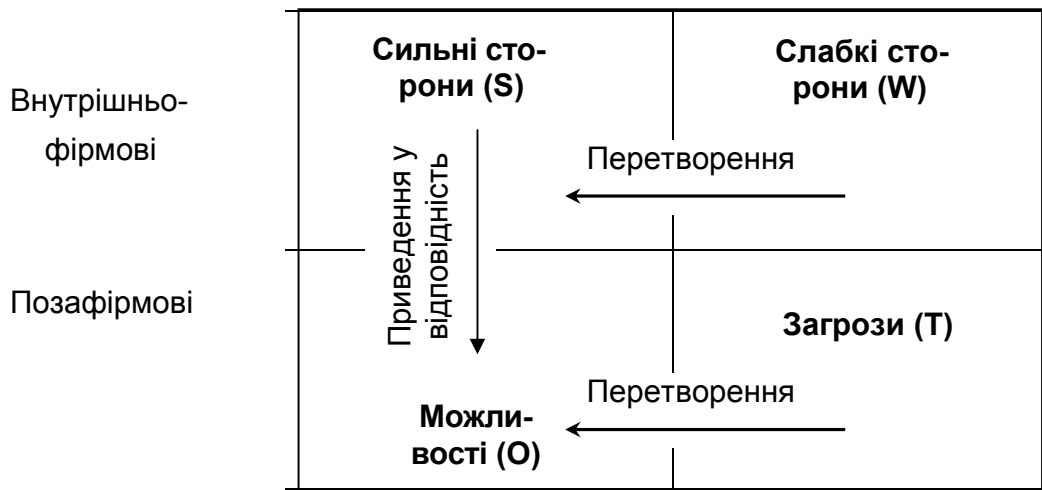


Рисунок 5.13 – Схема застосування SWOT-аналізу

Більшість як вітчизняних, так і зарубіжних спеціалістів [302-306] в галузі менеджменту розглядають модель SWOT-аналізу як класичний інструмент управлінського обстеження внутрішнього та зовнішнього середовища фірми з метою виявлення її стратегічно сильних і слабких сторін.

На погляд багатьох вчених [270, 307-309], сутність SWOT-аналізу полягає у впровадженні заходів та зусиль для перетворення слабких факторів в сильні та загроз в можливості, в розвитку сильних сторін фірми у відповідності з її ресурсами.

Термін «сильні сторони» відображає умови, чинники, обставини, що розкривають певні можливості розвитку бізнесу. Сутність сильних сторін може полягати в джерелах, що сприяють потенційним можливостям інноваційного розвитку підприємства. Використання високоякісної сировини та хімічних матеріалів, нових технологій та прогресивного устаткування, праці висококваліфікованих робітників та раціональної її мотивації знаходить вираження в підвищенні прибутковості фірми.

Існує деякий, так званий «зразковий» набір характеристик, які допомагають скласти та проаналізувати перелік сильних та слабких сторін підприємства, а також можливостей і загроз, пов'язаних із впливом зовнішнього середовища [268]. Слабкі сторони розглядаються як відсутність важливих складових, які б сприяли ефективному

функціонуванню підприємства, реалізації можливостей порівняно з конкурентами.

Сильні та слабкі сторони – це характеристики, що притаманні внутрішньому середовищу підприємства, є підконтрольними її менеджменту. Можливості й загрози пов'язані з характеристиками зовнішнього середовища підприємства, які мало піддаються його впливу.

Під можливостями розуміють перспективи розвитку – завоювання нових сегментів ринку, впровадження ефективніших технологій, виробництво нової продукції, надання послуг.

До можливостей розвитку підприємства відносять:

- вихід на нові ринки чи освоєння інших сегментів ринку;
- підвищення обсягів виробництва продукції за рахунок більш повного завантаження виробничих потужностей;
- розширення номенклатури та асортименту продукції, виготовлення споріднених виробів;
- вдосконалення процесу стратегічного планування виробництва та реалізації продукції;
- здобуття широкого кола конкурентних переваг на споживчому ринку, підвищення конкурентоспроможності підприємства;
- підвищення прибутковості, рентабельності, ефективності виробництва.

Під загрозою розвитку підприємства розуміється все те, що може завдавати йому шкоди та позбавити стабільного становища, чи істотних переваг над конкурентами:

- можливість виходу на ринок нових фірм-конкурентів;
- підвищення обсягів реалізації продуктів-замінників;
- уповільнення динаміки ринкового попиту;
- несприятливу урядову та законодавчу політику;
- різке зростання конкурентного тиску;
- падіння темпів виробництва чи уповільнення його росту;
- інфляційні тенденції;
- зміна споживчих потреб покупців;
- несприятливі демографічні зміни, тощо.

Об'єктивність реалізації методу SWOT-аналізу вимагає виконання наступних правил [268]:

- потрібно ретельно визначити сферу проведення SWOT-аналізу. Немає необхідності здійснювати загальний аналіз всіх сфер бізнесу. Фокусування аналізу на конкретному об'єкті – певному ринковому

сегменті, дозволяє виявити найбільш важливі для підприємства сильні та слабкі сторони, можливості та загрози;

- необхідно виділяти розбіжності між елементами SWOT-аналізу;
- сильними і слабкими сторонами слід вважати певні риси організації тільки тоді, коли їх так сприймає зовнішнє оточення.

- необхідно використовувати повною мірою вхідну інформацію, методи експертних оцінок, групове обговорення проблемних питань та їх рішень.

Нові можливості, яких немає у конкурентів, можуть забезпечити домінуючі позиції підприємств на ринку. Тому, професійно виконаний SWOT-аналіз внутрішнього середовища підприємства, у тому числі системи і структури управління, дозволяє виробити та реалізувати ефективну стратегію управління.

Відповідно до матриці SWOT-аналізу (рис.5.13), можливі чотири основні різновиди стратегії інноваційного розвитку:

- врахування сильних сторін власного підприємства для реалізації маркетингових можливостей (це найперспективніша стратегія);

- врахування сильних сторін власного підприємства для знешкодження маркетингових загроз;

- спрямування зусиль на мінімізацію слабких сторін підприємства на основі використання маркетингових можливостей;

- спрямування зусиль на мінімізацію слабких сторін підприємства та потенційних маркетингових загроз.

В табл. 5.11 на перетинах окремих складових груп чинників формуються поля, для яких характерні певні комбінації, що їх потрібно враховувати в ході розробки певних стратегій, у тому числі:

- поле СіМ потребує впровадження стратегії підтримки та розвитку сильних сторін підприємства в напрямку реалізації можливостей, що надаються зовнішнім середовищем;

- поле СіЗ передбачає стратегії використання сильних сторін підприємства з метою усунення чи пом'якшення загроз;

- поле СлМ – розробка стратегій подолання слабких сторін підприємства за рахунок можливостей, які надає зовнішнє середовище;

- поле СлЗ вважається «кризовим» і поєднує загрози зовнішнього середовища із чинниками слабких сторін підприємства.

Інструментом вибору інноваційної стратегії може бути також матриця їх альтернативних варіантів, складена по аналогії з матрицею SWOT (рис. 5.14). За сприятливих умов і при наявності сильного інноваційного потенціалу підприємство може використати одну із найпривабливіших стратегій – стратегію лідера.

Таблиця 5.11 – Матриця SWOT-аналізу можливостей інноваційного розвитку шкіряного підприємства

Інноваційний потенціал	Інноваційний клімат	
	Можливості	Загрози
	<p>1. Підвищення рівня доходів населення</p> <p>2. Підвищення рівня обізнаності населення з продукцією</p> <p>3. Поява нового асортименту шкіряних матеріалів</p>	<p>Нестабільність чинного законодавства</p> <p>Зростання соціально-політичної нестабільності</p> <p>3. Зростання тиску конкурентів</p> <p>4. Зміни в потребах споживачів</p>
<p><b>Сильні сторони</b></p> <p>1. Сучасний технологічний рівень підприємства</p> <p>2. Висока кваліфікація інженерно-технічних фахівців</p>	<p><b>Поле С і М</b></p> <p>1.2. Сучасний технологічний рівень підприємства дає змогу підвищувати якісні характеристики продукції відповідно до нових потреб споживачів і освоювати виробництво нових видів шкіряної продукції, які відповідають рівню доходів значної частини населення</p> <p>2.1. Кваліфікація керівного персоналу забезпечує можливість створення і реалізації інновації</p>	<p><b>Поле С і З</b></p> <p>1.3. Сучасний технологічний рівень підприємства забезпечує належну конкурентоспроможність продукції</p> <p>1.4. Сучасний технологічний рівень дає змогу диверсифікувати продукцію відповідно до потреб споживачів</p> <p>2.4. Кваліфікація керівного персоналу дає змогу підвищувати споживчі якості продукту і забезпечувати його конкурентоспроможність</p>
<p><b>Слабкі сторони</b></p> <p>1. Недостатня кваліфікація вищого менеджменту при стратегічному плануванні</p> <p>2. Невисокий рівень маркетингових досліджень</p> <p>3. Недосконала система мотивації до нововведень</p>	<p><b>ПОЛЕ Сл і М</b></p> <p>1.2. Підвищення рівня інформаційної обізнаності споживачів може розширити ринки збуту продукції підприємства</p> <p>1.3. Поява нового асортименту шкіряних матеріалів дає змогу підвищити рівень обґрунтованості стратегічних планів і розширити горизонти стратегічного планування</p> <p>2.2. Використання сучасних шкіряних матеріалів забезпечує підвищення рівня обґрунтованості маркетингових планів</p>	<p><b>ПОЛЕ Сл і З</b></p> <p>1.1. Нестабільність чинного законодавства збільшує інвестиційні ризики</p> <p>1.3. Недостатня кваліфікація вищого менеджменту при плануванні зменшує можливості правильного вибору напрямів інноваційних змін</p> <p>2.3. Невисокий рівень маркетингових досліджень загрожує втраті можливостей своєчасно виявляти і прогнозувати зміни у перевагах споживачів</p> <p>3.4. Недосконала система мотивації до нововведень стримує інноваційну активність персоналу і гальмує процеси реалізації інновацій</p>

		ЗОВНІШНІ ФАКТОРИ	
		Сприятливі умови	Несприятливі умови
Внутрішнє середовище	Сильний інноваційний потенціал	Активні НДПКР, диференціація, лідерство за витратами, поглинання фірм-інноваторів, придбання повних ліцензій	Диверсифікація, вертикальна інтеграція, спільні підприємства
	Слабкий інноваційний потенціал	Залучення інвестицій зі сторони, злиття з іншими фірмами, використання франчайзингу, придбання ліцензій	Ліквідація неперспективного бізнесу

Рисунок 5.14 – Матриця альтернативних варіантів інноваційних

У цьому разі реалізація інновацій стає можливою завдяки активним науковим дослідженням, що здійснюються працівниками самої компанії, для чого використовується наявна науково-дослідна база і розробляються принципово нові вироби або постійно вдосконалюються існуючі. Підприємство агресивне у своєму бажанні зайняти більшу частку ринку, тому прагне отримати лідерство за витратами, постійно вдосконалюючи технологію. Мало того, лідерство проявляється підприємством і у бажанні не лише виявити потреби споживачів, але і сформувані їх, використовуючи для цього різноманітні інструменти маркетингу. Для цього воно може скористатися науковими розробками інших фірм, якщо вони не мають коштів для виведення свого товару на ринок самостійно. Це може бути поглинання фірм-інноваторів за взаємної згоди, або придбання повної ліцензії на випуск новинок у венчурних фірм.

Сильний інноваційний потенціал підприємства дає йому можливість використовувати певні різновиди інноваційних стратегій і за несприятливих умов, якими можуть бути зміни у чинному законодавстві чи активізація конкурентів на обраному сегменті ринку. Підприємство може увійти у інший бізнес, якщо існуючий став втрачати вигідність (диверсифікація) або утворити спільне підприємство у іншій галузі із партнерами, що мають певні напрацювання у цьому напрямку, підсилюючи тим самим позиції обох учасників, або ж об'єднатися із своїми постачальниками чи збутовиками своєї продукції шляхом вертикальної інтеграції, що зробить його менш залежним від коливання цін на ринку.

Сприятливі умови, якщо ними своєчасно скористатися, дають змогу підприємству навіть при слабкому інноваційному потенціалі поліпшити свої ринкові позиції. Для цього може бути використано залучення інвестицій зі сторони. Злиття з іншими фірмами можливе за принципом утворення стабільної мережі, коли підприємство укладає довготривалу угоду з материнською компанією на випуск комплектуючих чи напівфабрикату. У цьому разі підприємство ділить ризик разом з материнською фірмою у випадку, якщо новинка ринком не сприйметься. Цілком прийнятною альтернативою може бути також використання системи франчайзингу; у даному разі ця інноваційна стратегія передбачає тиражування вдалої новинки, що знаходиться у сфері обслуговування. У сфері нової продукції – придбання ліцензії на виготовлення продукції, що користується широким попитом. Проте у цьому разі потрібно оцінити, чи не занадто багато ліцензіарів придбало дану ліцензію і чи не спричинить це надмірне ущільнення ринкового сегменту.

Нарешті, несприятливі умови при слабкому інноваційному потенціалі вимагають прийняття рішення про негайну ліквідацію неперспективного бізнесу, оскільки підприємство не здатне здійснювати інноваційну діяльність.

Управління інноваційними процесами в організації не обмежується лише вибором інноваційної стратегії. Необхідно оцінити всі можливості фірми щодо її реалізації, передусім ресурсні. Так, створення базисної інновації і реалізація закладеного у ній потенціалу потребує належного матеріально-технічного забезпечення та науково-технічних працівників високої кваліфікації. Крім того, віддача від інновації зростає за умов її швидкого виведення на ринок, що потребує значних коштів на етапі її комерціалізації. Тому наступальну стратегію, як правило, здатні реалізувати лише потужні підприємства. Водночас поліпшувальні інновації можуть створюватися і за менш сприятливих умов, що обумовлює значне поширення тих інноваційних стратегій, в основі яких лежить дифузія інновації – імітаційна, залежна, «за нагодою» тощо. Отже, обираючи інноваційну стратегію, необхідно критично й усебічно оцінити ресурсні можливості фірми для того, щоб забезпечити реалізацію стратегічних цілей. При цьому важливе значення має досягнення відповідності між інноваційною стратегією та іншими функціональними стратегіями підприємства на різних етапах його життєвого циклу.

Функціональні стратегії – виробнича, маркетингова, кадрова, інвестиційна, інноваційна та ін. розробляються в контексті обраної

стратегії розвитку з метою формування і зміцнення конкурентних переваг. На різних етапах життєвого циклу підприємства (табл. 5.12) пріоритети у роботі із товарами, партнерами та споживачами змінюються і це відображається на змісті функціональних стратегій. Їх збалансованість та відповідність загальним стратегічним цілям визначає життєздатність організації, дає змогу своєчасно виявляти і долати проблеми зростання.

**Таблиця 5.12 – Пріоритети функціональних стратегій на етапах життєвого циклу підприємства**

Стратегії	Етапи життєвого циклу		
	народження	зростання	
Інноваційна	Пошук перспективної підприємницької ідеї, яка лежатиме в основі створюваного бізнесу	Інноваційна діяльність для розвитку продукту і ринку, формування ефективних бізнес-процесів	
Виробнича	Створення (переналагоджування) виробництва	Розширення виробництва, введення нових виробничих потужностей	
Маркетингова	Розробка системи формування попиту; інвестування в рекламу	Збільшення витрат на рекламу, пошук нових ринків збуту	
Організаційно-структурна	Кооперування з партнерами для отримання конкурентних переваг	Спеціалізація; вертикальна і горизонтальна інтеграція	
Кадрова	Підбір і залучення персоналу, кількісний і якісний склад якого відповідає вимогам бізнес-проекту	Підбір і залучення нових працівників, розвиток персоналу у контексті завдань зростання	
Інвестиційна	Визначення оптимального способу залучення капіталу для реалізації бізнес-проекту	Інвестування у розвиток матеріально-технічної бази і розширення присутності на ринку	
	<i>зрілості</i>	<i>занепаду</i>	<i>відродження</i>
Інноваційна	Інноваційна діяльність з метою вдосконалення бізнес-системи і бізнес-процесів, формування нових бізнес-проектів	Самозаспокоєння, ослаблення уваги до інновацій	Пошук і реалізація інновацій, які сприятимуть відродженню бізнесу
Виробнича	Вдосконалення виробничих процесів	Згорання виробництва у межах неперспективних бізнес-процесів	Пошук нових способів використання потужностей
Маркетингова	Оптимізація витрат на рекламу, зміна рекламної політики	Скорочення і ліквідація маркетингових програм	Формування маркетингової стратегії під нову підприємницьку ідею
Організаційно-структурна	Стабільна олігополія або монополія	Скорочення адміністративних служб і відповідних витрат	Реструктуризація з виділенням здатних до самостійного функціонування бізнес-одиниць

Продовження таблиці 5.12

Кадрова	Підтримання балансу у віковій та професійній структурі персоналу; розвиток персоналу у контексті стратегії діяльності	Скорочення персоналу	Пошук ключових працівників, здатних вивести організацію із кризи
Інвестиційна	Аналіз умов і обґрунтування доцільності реалізації нових інвестиційних проектів; портфельні інвестиції	Згорання власних інвестиційних програм, оцінка вартості майнового комплексу для продажу	Оцінка ринкової цінності підприємства, обґрунтування доцільності додаткової емісії акцій

Отже, уже на етапі народження підприємницької структури найвагомим чинником конкурентоспроможності є її здатність до створення і реалізації інновацій, завдяки чому формуються конкурентні переваги. Надалі ефективна інноваційна стратегія забезпечує підприємницькій структурі гнучкість, мобільність, вміння випереджати конкурентів і завойовувати нові позиції, дає змогу динамічно розвиватися і зростати.

Інновації повинні активно продукуватись і реалізовуватись на кожному етапі життєвого циклу підприємства та продукції, яку воно випускає. Це не лише продовжує тривалість життєвий цикл підприємницьких структур, а й впливає на його перебіг на етапі народження і зростання, що позначається на різних формах кривих життєвого циклу. При переході підприємницької структури на наступні етапи життєвого циклу необхідно змінювати акценти в інноваційній стратегії, підпорядковуючи інноваційну діяльність новим стратегічним цілям, в тому числі переносючи інноваційну діяльність у площину інших функціональних сфер управління.

Виходячи із пріоритетів функціональних стратегій на кожному етапі життєвого циклу підприємства, і концентруючи на них основну увагу, можна забезпечити утримання підприємством конкурентних переваг.

На основі інформації стосовно впливу зовнішнього макросередовища, а також деяких умовних даних щодо особливостей внутрішніх обставин діяльності підприємства шкіряної галузі, наведемо методологію розробки SWOT-аналізу.

Внаслідок порівняльного аналізу сильних і слабких сторін підприємства (табл. 5.13) проводиться оцінка видів діяльності та ефективності використання реальних і потенційних ресурсів підприємства в його інноваційному розвитку. Оцінка здійснюється у двох напрямках:

- З позицій рівня значущості впливу окремого фактору на кінцеві результати роботи підприємства.

- Шляхом порівняльної характеристики значення показника відповідного чинника, який притаманний основним конкурентам.

Таблиця 5.13 – Порівняльна оцінка сильних та слабих сторін підприємства

Чинник	Порівняльна оцінка чинника					Важливість чинника		
	фундаментально слабка сторона	слабка сторона	нейтральна характеристика	сильна сторона	фундаментально сильна сторона	низька	середня	висока
	-2	-1	0	1	2	1-3	4-6	7-10
1 Маркетингова активність								
1.1 Доля ринку			×					×
1.2 Репутація фірми				×				×
1.3 Асортимент продукції				×				×
1.4 Нові види продукції			×				×	
1.5 Ціна-якість продукції			×					×
1.6 Обсяги збуту (географічне покриття)			×					×
1.7 Рекламна активність								×
2 Виробнича діяльність								
2.1 Технічні можливості				×			×	
2.2 Кваліфікація кадрів				×				×
2.3 Швидкість реагування виробництва на зміни в ринку			×					×
Фінансова діяльність								
3.1 Недостатня прибутковість		×						×
3.2 Брак фінансових ресурсів	×							×
3.3 Високі витрати виробництва		×						×
3.4 Низька рентабельність виробництва, тощо		×						×

Згідно з даними табл. 5.13 можна зробити висновок, що головні питання, які знаходяться у компетенції керівництва підприємства – обсяги виробництва і реалізації, асортимент продукції, техніко-технологічні можливості підтримуються на досить високому рівні, мають позитивний вплив на результат роботи підприємства і можуть бути реалізовані повною мірою. Виняток становлять чинники фінансової діяльності підприємства, що обумовлено виключно дією чинників зовнішнього макросередовища (табл.5.14).

**Таблиця 5.14 – Ступінь впливу чинників фінансової діяльності підприємства на його інноваційний розвиток**

№ п/п	Чинник	Імовірність реалізації			Ступінь впливу		
		висока 7...10	середня 4...6	низька 1...3	високий 7...10	середній 4...6	низький 1...3
1	Збільшення податкового тиску	8			10		
2	Збільшення сплат до держбюджету по імпорту		6		10		
3	Збільшення об'ємів нелегального імпорту шкіри	9			8		
4	Збільшення кількості пар нелегального імпорту взуття	8			7		
5	Збільшення об'ємів експорту сировини		6		10		
6	Зменшення поголів'я великої рогатої худоби	10			10		
7	Збільшення ціни на сировину	10			10		

Дані табл. 5.14 свідчать про значний ступінь впливу та імовірність реалізації негативних чинників зовнішнього середовища на ефективність діяльності підприємства шкіряного виробництва в Україні, серед яких основне місце займають: збільшення податкового тиску та ціни на сировину і хімічні матеріали.

Аналіз характеру зміни чинників зовнішніх можливостей та загроз мікро- і макромаркетингового середовища дозволяє відстежувати ситуацію і стан підприємства на ринку. З наведених даних (табл. 5.14 і 5.15) видно, що між значеннями чинників зовнішніх можливостей підприємства і зовнішніми загрозами його діяльності існує відповідна кореляція.

У табл. 5.15 наведено аналіз основних чинників, які впливають на зовнішні можливості підприємства. Порівняльний аналіз результатів оцінки зовнішніх загроз та можливостей свідчить про досить складну ситуацію щодо зовнішніх можливостей підприємства і необхідність підвищення, в першу чергу, рівня інноваційного потенціалу підприємства. Існуючі тенденції зміни чинників зовнішнього середовища в даний час свідчать про малосуттєву лібералізацію податкового тиску на вітчизняних підприємців.

Підтримка урядом товаровиробника означає, насамперед, встановлення митного порядку та рівних умов щодо експортерів шкіряних товарів.

Таблиця 5.15 – Результати зовнішніх можливостей підприємства

№ п/п	Чинник	Імовірність реалізації			Ступінь впливу		
		висока 7...10	середня 4...6	низька 1...3	високий 7...10	середній 4...6	низький 1...3
1	Підтримка урядом українського виробника		4		9		
2	Зменшення податкового тиску			3	10		
3	Зменшення сплат до держбюджету по імпорту		4		10		
4	Зменшення ціни на сировину		5		10		
5	«Український патріотизм» покупців при виборі товару, тощо			3	7		

В шкіряному виробництві, за умов виведення продукції на зовнішні ринки може використовуватися стратегія мінімізації виробничих затрат, за рахунок економії умовно постійних витрат (економії на масштабах виробництва), відносно дешевої сировини та витрат на утримання виробничого, досить висококваліфікованого персоналу.

У зв'язку з існуванням технологій виробництва, які спричиняють негативний вплив на довкілля та характеризуються високим рівнем ресурсоємності, в умовах переходу до сталого розвитку потребується розробка методичного підходу до оцінки застосовуваних та перспективних технологій виробництва, формування системи показників, а також вдосконалення методик оцінки національного та регіонального екологічного стану, пов'язаного з процесами як реструктуризації промисловості, так і інших галузей економіки України [310].

Необхідність оцінки впливу промислового підприємства на навколишнє природне середовище (НПС) виникає при проектуванні, будівництві, реконструкції, розміщенні, введенні в дію, експлуатації підприємств, особливо екологічно небезпечних, аналізі діючих та обґрунтуванні нових технологій виробництва тощо. При цьому для регіонів з великою концентрацією підприємств екологічно небезпечних виробництв та зі значною номенклатурою викидів високотоксичних речовин

передбачається комплексна оцінка шкідливого впливу окремо взятого підприємства та інтегрована оцінка всіх підприємств як єдиної системи техногенного навантаження на НПС [311]. Дана еколого-статистична модель побудована із врахуванням того, що екологічна небезпека виникає як наслідок системного ефекту під впливом діяльності кількох підприємств, у кожному з яких викиди не перевищують гранично допустимих концентрацій шкідливих речовин, але за загальним впливом створюють надто високий ступінь екологічного ризику.

Як показали результати дослідження екологічного впливу господарської діяльності на навколишнє середовище, виникає необхідність розробки системи показників. Поряд із стандартними показниками інвестиційного аналізу, а також показниками, які оцінюють пов'язані з реалізацією проектів екологічні ризики, вигоди та витрати [312], зберігає свою актуальність задача пошуку параметрів, що більш повно враховують специфіку технологій виробництва в різних галузях промисловості та природоохоронних інвестиційних проектів.

У світовій практиці для оцінки системи заходів з охорони навколишнього природного середовища використовуються:

- абсолютні показники (кількість викидів, скидів, відходів);
- відносні (зміна кількості викидів, скидів, відходів в порівнянні з минулими роками або за умови використання альтернативних технологій);
- економічні (витрати на охорону НПС);
- інтегральні показники чистоти та замкнутості.

До індикаторів економіко-екологічної безпеки [313], що характеризують ступінь захищеності від негативного екологічного впливу з урахуванням досягнення цілей соціально-економічної системи, відносять такі: «зелений» ВВП; обсяги викидів шкідливих речовин; частка потенційно небезпечних виробництв (хімічної, нафтохімічної, металургійної, енергетичної галузей) у структурі промисловості; частка обробної промисловості в загальному обсязі промислового виробництва; матеріалоємність та енергоємність продукції; рівень збитків від надзвичайних ситуацій техногенного характеру; витрати на збереження і знищення вторинної сировини; площа, яку займають відходи; капітальні інвестиції та поточні витрати (капітальний ремонт основних засобів природоохоронного призначення, витрати на радіаційну безпеку, збереження біорізноманіття та середовища існування, наукові дослідження) підприємств, організацій, установ на охорону та раціональне використання природних ресурсів за джерелами фінансування (видами

економічної діяльності та за регіонами), а також екологічні платежі за забруднення навколишнього середовища, тощо.

При аналізі сучасного стану НПС значна увага приділяється кількісним та якісним параметрам атмосферного повітря, водних джерел, ґрунтів, що відводять під будівництво, флори та фауни, кліматичним, геологічним, гідрологічним та іншим природним умовам в районі розташування об'єкта, рекреаційним, історико-культурним та природним цінностям [314].

При оцінці еколого-інноваційних проектів до показників, яким слід приділяти першочергову увагу, відносять: рівень прогресивності екологічної інновації за рівнем забруднення навколишнього середовища, за масою та ступенем шкідливих викидів, за показником еколого-, ресурсоємності, ступенем замкнутості технологічного циклу, рециркулювання ресурсів і відходів та ін. [315].

В результаті проведених досліджень, зокрема на підприємствах шкіряної галузі легкої промисловості, виділені наступні групи показників, що визначають екологічний рівень відмочувально-зольних технологій при переробці шкур тварин на шкіряні матеріали:

I. Показники, що характеризують екологічність процесу виробництва – вміст хімічних речовин у робочих розчинах; їх шкідливість за класами небезпеки; витрати води для виконання процесу виробництва; витрати енергії; шкідливість умов праці.

II. Показники, що характеризують екологічний вплив технології на навколишнє середовище – обсяги відпрацьованих розчинів; вміст в них хімічних речовин; можливість знешкодження відпрацьованих розчинів; шкідливість хімічних речовин за класами небезпеки; можливість повторного використання відпрацьованих розчинів.

III. Показники екологічної чистоти продукції – шкідливість продукції для користувача; шкідливість продукції для навколишнього середовища на етапі її утилізації.

Оцінка технології шкіряного виробництва за впливом на НПС характеризує ступінь всіх потенційних видів впливу від запроєктованої господарської діяльності та очікуваних еколого-економічних наслідків можливої реалізації проектів [314]. Головною метою такої оцінки є сприяння екологічній безпеці, відновленню та відтворенню ресурсів на основі: комплексного дослідження екологічних наслідків здійснення запроєктованої діяльності в регіоні, ретельного вивчення можливих альтернатив досягнення тієї чи іншої мети; аналізу ефективності передбачуваних заходів щодо екологічної безпеки, запобігання

виникненню аварійних ситуацій; посилення екологічних пріоритетів в процесі прийняття господарських рішень.

Можна виділити наступні види впливу на НПС:

- нового проекту з метою прийняття рішення щодо його реалізації;
- діючих підприємств (технологій, що використовуються) з метою зниження негативного впливу на НПС шляхом реконструкції підприємств, впровадження нових еколого-орієнтованих технологій виробництва;
- рівня природоохоронних заходів з метою підвищення їх ефективності
- модернізація та введення в дію нових очисних та інших споруд, застосування сучасної системи природоохоронних заходів.

При визначенні впливу виробництва на довкілля, крім системи показників, потребує вирішення також вибір методики оцінювання. Згідно підходу [315] запропоновано методику вибору та оцінки еколого-інноваційних проектів, яка визначає як формалізовані методи розрахунку кількісних критеріїв оцінки економічної ефективності, так і експертні методи аналізу різних аспектів проекту.

Кількісно екологічний рівень процесу визначається залежно від показників природо- і відходоємності та рівня екологічності продукції шляхом порівняння з еталонним процесом, що забезпечує найраціональніше споживання природних ресурсів, досягнення стандартів якості НПС та екологічності продукції. Аналіз показав, що процес структурних змін і економічний розвиток галузей легкої промисловості мають контролюватись та регулюватись державою з позицій еколого-економічного стану технологій виробництва і відшкодування витрат на охорону довкілля. Це пов'язано як з необхідністю розробки відповідних методик оцінки чи адаптацією існуючих методик до специфіки виробничого процесу в легкій промисловості, так і з розробкою комплексного механізму відшкодування таких збитків, формуванням системи управління підприємством з позицій сталого розвитку.

При цьому особливо важливого значення набуває ресурсозбереження, яке виступає як фактор раціоналізації природокористування, що дозволяє отримати максимальний кінцевий народногосподарський результат при мінімальному використанні у виробничому процесі ресурсів, а й сприяє запобіганню забруднення НПС. Ресурсозбереження має подвійну направленість – з одного боку, формування сучасної економічної системи вимагає повного і дбайливого використання всіх видів ресурсів, а з іншого є необхідною умовою раціоналізації природокористування. Центральною ланкою ресурсозбереження є зменшення витрат екологічно-

шкідливих хімічних реагентів та мінімізація витрат сировинних ресурсів. Оскільки українська промисловість характеризується низькою ефективністю використання сировини та великими обсягами забруднення НПС, то при виборі тієї чи іншої технології особлива увага має приділятися ресурсозбереженню і екологічно безпечним технологічним процесам виробництва, що буде запобігати утворенню викидів шкідливих речовин.

Для ефективного використання натуральної сировини і хімічних реагентів проведено оптимізацію зневолошувально-зольних процесів шляхом розв'язання задачі з відповідними обмеженнями [315]. Для обмеження кількості факторів при оптимізації процесів зневолошування–зоління досліджено вплив співвідношення сульфідів і гідросульфідів натрію на ефективність зневолошування шкур великої рогатої худоби (ВРХ) [164]. Отримані дані свідчать про доцільність використання сульфідів у співвідношенні 1/1 (табл. 5.16). Збільшення витрати сульфідів натрію викликає надмірну бубняву, що неодмінно призводить до втрати площі шкіри.

Таблиця 5.16 – Вплив гідросульфідів натрію на зневолошування–зоління шкур ВРХ

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

Одним з найраціональніших способів розв'язання задачі оптимізації технологічного процесу, який має кілька вихідних змінних, є використання багатокритеріального підходу, що базується на розрахунку узагальненої функції бажаності за отриманими математичними моделями [315]. Такий підхід дає можливість установити оптимальний режим досліджуваного процесу з урахуванням вимог до використаних вихідних змінних. При цьому узагальнений критерій оптимізації розраховується на основі функції Харінгтона  $Y^*$ . У загальному виді задача оптимізації полягає в знаходженні таких значень параметрів технологічного процесу, які б відповідали компромісним і бажаним величинам вихідних змінних:

$$Y^* = F[y_j(x_i)], \quad (i = 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, m), \quad (5.1)$$

де  $F$  – функціонал Харінгтона,  $k$  – кількість факторів,  $m$  – кількість залежних змінних.

Для отримання математичних моделей процесів зневолошування–зоління технологічними факторами, що впливають на цей процес, вибрано [2] загальну витрату сульфідів у рівних співвідношеннях сульфїду і гїдросульфїду натрію в перерахунку на аніон  $S^{2-}$  ( $X_1$ , % маси сировини), а також витрату гїдроксиду кальцію в перерахунку на катїон  $Ca^{2+}$  ( $X_2$ , % маси сировини) і тривалість зоління ( $X_3$ , год).

Ефективність процесу визначалась за витратою сировини на 1 м<sup>2</sup> шкіри  $y_1$  (кг/м<sup>2</sup>); ступенем бубняви голини  $y_2$  (% маси парної сировини); видовженням при напруженні 9,8 МПа  $y_3$  (%).

Багатокритерїальна оптимїзація процесу зоління сировини полягає в реалїзації спочатку повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup>, добудови його до ротатабельного плану Бокса-Хантера другого порядку з 6 експериментальними точками в центрі плану і зїрковим плечем 1,682 [247] та проведення статистичного аналізу математичних моделей виду

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (5.2)$$

з використанням програми сайту <http://mnk-online.narod.ru>. Пошук оптимуму процесу зоління проводили за методом сканування з використанням функції бажаності.

Для отримання математичних залежностей виду  $\hat{y}_j = f(x_i)$  при  $i = 3$  встановлено нульовий рївень вибраних факторів та їх інтервал варїювання (табл. 5.17). Результати експерименту за центральним ком-позиційним ротатабельним планом (ЦКРП) наведено в табл. 5.18.

Таблиця 5.17 – Параметри плану експерименту

Найменування	Натуральні значення факторів		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Нульовий рївень	0,74	1,19	12
Інтервал варїювання	0,2	0,22	4

Після обробки експериментальних даних з довірчою ймовїрністю 0,95 отримано адекватні математичні моделі процесу зоління сировини ВРХ:

$$\hat{y}_1 = 6,51346 - 6,727833 \cdot 10^{-2} x_1 - 0,1053295 x_2 - 0,116352 x_3 + 0,127792 x_1^2 + 0,0480732 x_2^2 + 0,1012196 x_3^2; \quad (5.3)$$

$$\hat{y}_2 = 20,89248 + 2,647162 x_1 + 1,714939 x_2 + 2,817191 x_3 + 0,3600024 x_1^2 + 0,3600043 x_2^2 - 0,525766 x_3^2; \quad (5.4)$$

$$\hat{y}_3 = 34,45781 + 3,825634 x_1 + 5,074461 x_2 + 5,150681 x_3 - 3,56452 x_1^2 - 2,324439 x_2^2 - 3,210208 x_3^2, \quad (5.5)$$

де  $\hat{y}_j$  – прогнозовані значення вихідної змінної за  $j$  моделлю.

Таблиця 5.18 – План експерименту і отримані вихідні змінні

Номер*	Значення факторів процесу						Вихідна змінна		
	кодовані $x_j$			натуральні $X_j$					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	-1	-1	-1	0,54	0,97	8	7,21	14	12
2	+1	-1	-1	0,94	0,97	8	6,93	19	18
3	-1	+1	-1	0,54	1,41	8	6,78	17	21
4	+1	+1	-1	0,94	1,41	8	6,71	23	27
5	-1	-1	+1	0,54	0,97	16	6,98	20	20
6	+1	-1	+1	0,94	0,97	16	6,67	25	26
7	-1	+1	+1	0,54	1,41	16	6,72	24	29
8	+1	+1	+1	0,94	1,41	16	6,63	29	38
9	-1,682	0	0	0,4036	1,19	12	6,87	17	19
10	+1,682	0	0	1,0764	1,19	12	6,77	26	34
11	0	-1,682	0	0,74	0,81996	12	6,74	19	21
12	0	+1,682	0	0,74	1,56004	12	6,45	24	39
13	0	0	-1,682	0,74	1,19	5,272	7,03	15	17
14	0	0	+1,682	0,74	1,19	18,728	6,46	23	38
15	0	0	0	0,74	1,19	12	6,57	20,5	34
16	0	0	0	0,74	1,19	12	6,44	21,5	35
17	0	0	0	0,74	1,19	12	6,5	21	37
18	0	0	0	0,74	1,19	12	6,45	20	35
19	0	0	0	0,74	1,19	12	6,55	21,5	32
20	0	0	0	0,74	1,19	12	6,59	21	33

Примітка. \* Експериментальна точка

Оскільки отримані моделі містять квадратичні ефекти і не можуть мати одного рішення, то доцільно порівняти однофакторні функції  $\hat{y}_{\min}$  і  $\hat{y}_{\max}$ , побудовані в двох експериментальних варіантах. Для цього в розрахунковій точці  $\hat{y}_{\min}$  з координатами  $x_{1\min}, \dots, x_{i\min}, \dots, x_{n\min}$  один фактор послідовно приймався як змінний, а решта – постійними; те саме в розрахунковій точці  $\hat{y}_{\max}$ . При цьому ранжування ведеться за найбільшим розмахом  $\Delta y$  однофакторних залежностей у межах дослідженої ділянки факторного простору в обох зонах. Після послідовного табулювання

однофакторних залежностей у розрахункових точках мінімального і максимального значень вихідної змінної з фіксацією решти параметрів на відповідних екстремальних рівнях отримуємо графіки в координатах  $y_j - x_i$  (рис. 5.15).

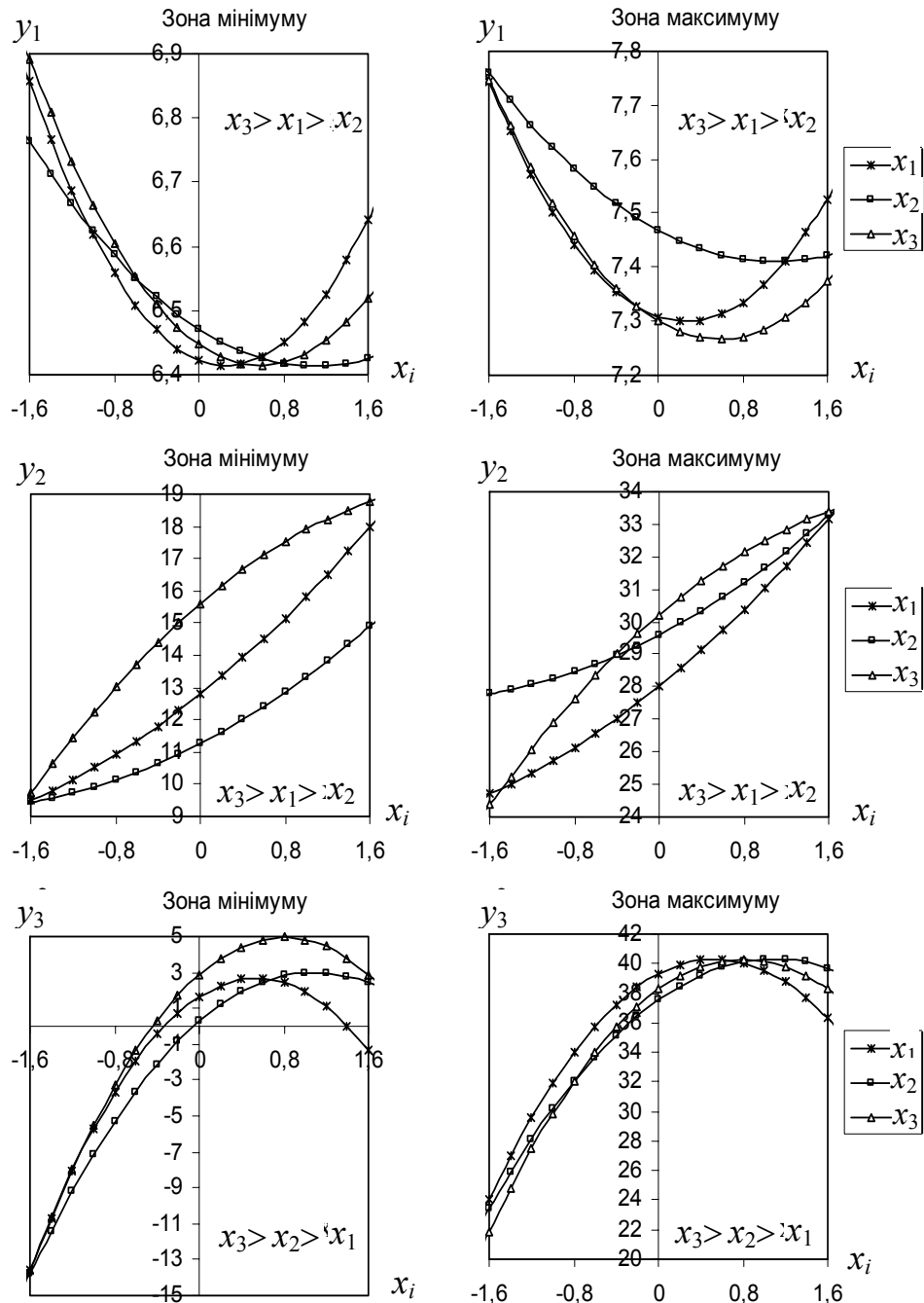


Рисунок 5.15 – Ранжування факторів за ступенем впливу на вихідну змінну

Як видно з рисунку, за умов експерименту як у зоні мінімуму, так і в зоні максимуму найбільший вплив на вихідні змінні чинить тривалість зоління; найменший вплив на витрату сировини та ступінь бубняви – витрата гідроксиду кальцію, а на видовження шкіри при напруженні 9,8 МПа – витрата сульфідів натрію.

Оцінку одночасного впливу досліджених факторів на вихідну змінну проводимо на основі загальних моделей другого порядку, з яких отримуємо квазіоднофакторні залежності від  $x_i$  виду

$$W_i = (b_i + b_{ij}x_j)x_i + b_{ii}x_i^2, \quad (5.6)$$

тобто кожна отримана «вирізка» із повної поліноміальної моделі містить тільки ефекти з індексом щодо фактора, що аналізується. При цьому вплив кожного фактора доцільно провести порівняльним аналізом однофакторних залежностей  $W_i = f(x_i)$ , стабілізуючи решту факторів на нижньому, нульовому і верхньому рівнях. Так, для вихідної змінної  $y_1$  будемо мати:

$$W_1 = -6,727833 \cdot 10^{-2} x_1 + 0,127792 x_1^2; \quad (5.7)$$

$$W_2 = -0,1053295 x_2 + 0,0480732 x_2^2; \quad (5.8)$$

$$W_3 = -0,116352 x_3 + 0,1012196 x_3^2. \quad (5.9)$$

За результатами табулювання залежностей (2.7-2.9) з кроком  $\Delta x = 0,2$  в діапазоні  $-1,68 \leq x_i \leq +1,68$  побудовано графічні залежності (рис. 5.16).

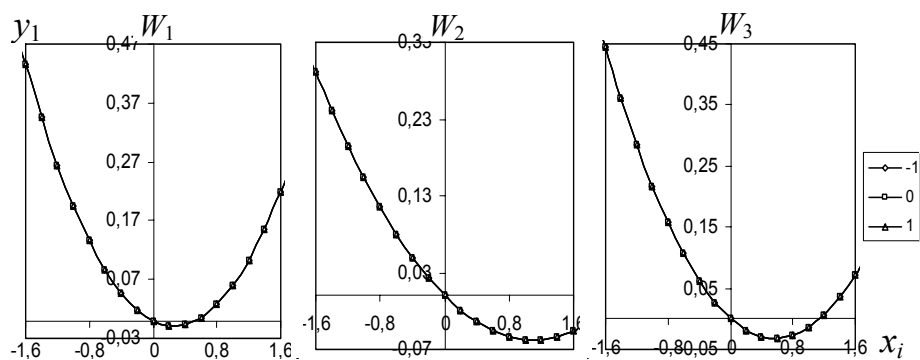


Рисунок 5.16 – Ступінь впливу кожного з факторів на вихідну змінну  $y_1$

Аналіз поданої інформації показує, що всі фактори незалежно один від одного однозначно впливають на витрату сировини, причому для зменшення її витрати на одиницю площі шкіри процес необхідно проводити в позитивній ділянці факторного простору.

Для визначення оптимальних параметрів процесу зоління на основі технологічних вимог, що пред'являються до вихідних змінних, було

проведено оптимізаційний пошук за допомогою узагальненої функції бажаності, отриманої за регресійними рівняннями у кодованій формі. Відповідно до такого підходу для отримання оптимального вектора управління процесом встановлено обмеження на вихідні змінні, які відповідають найгіршому і найкращому значенню:  $y_1$  – 6,58 і 6,47 кг сировини / м<sup>2</sup> шкіри,  $y_2$  – 21,5 і 20,5 % маси сировини,  $y_3$  – 32 і 37 % початкової довжини зразків. Оптимальні параметри процесу зоління, що досліджується, отримані при визначенні максимуму узагальненої функції бажаності за методом сканування з точністю пошуку 0,01 в інтервалі –1,68–1,68 за усіма факторами. Значення функції бажаності  $D$  в оптимальній точці дорівнює 0,6216541, кількість обчислень значень функції – 37 933 056.

Стабілізуючи один фактор на оптимальному рівні, а вихідні змінні в діапазоні їх технологічних значень від мінімуму до максимуму, можна отримати компромісну ділянку, а будуючи ізолінії функції бажаності – оптимальну ділянку проведення процесу. Так, наприклад, при стабілізації фактора  $x_3$  на оптимальному рівні  $-6,000126 \cdot 10^{-2}$ , отримано оптимальну ділянку проведення процесу зоління (рис. 5.17).

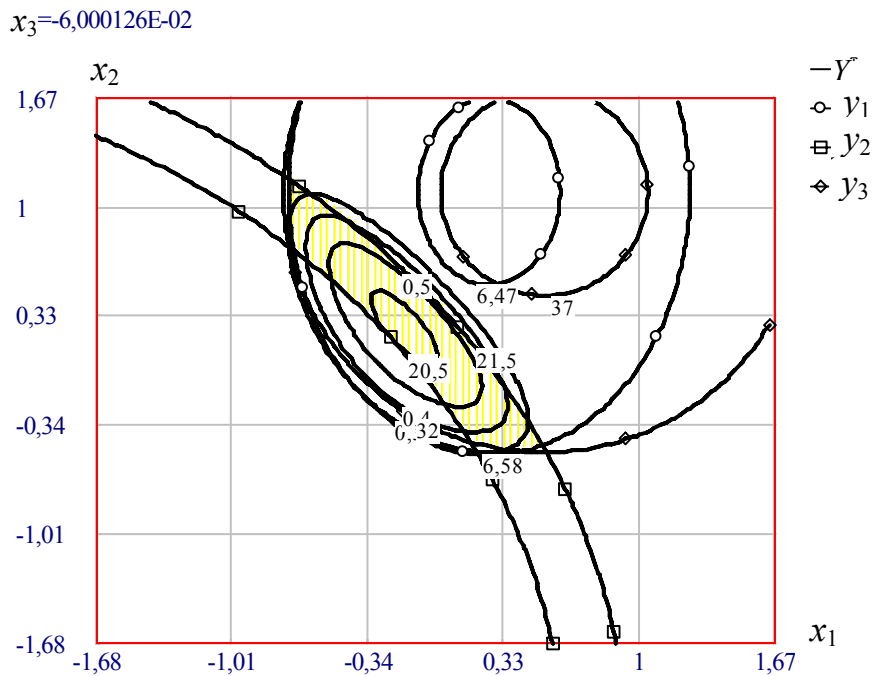


Рисунок 5.17 – Оптимальна ділянка проведення процесу зоління

Вектор управління технологічним процесом міститься у точці з координатами<sup>1</sup>:  $X_1 = 0,71$  і  $X_2 = 1,25$  % маси сировини, відповідно для іонів  $S^{2-}$  і  $Ca^{2+}$ ,  $X_3 = 11,76$  год. При цьому вихідні змінні мають значення:  $y_1 = 6,51$  кг сировини / м<sup>2</sup> шкіри;  $y_2 = 20,8$  % маси парної сировини;  $y_3 = 34,6$  % початкової довжини зразка при напруженні 9,8 МПа. Отримані результати оптимізації вказують на те, що витрату сировини можна зменшити на 4,7 %.

Аналіз особливостей виробничого процесу на підприємствах, які виробляють шкіряні й хутрові матеріали, багатофакторність технологічного процесу вимагають нових підходів до обґрунтування управлінських рішень при виборі тієї чи іншої технології виробництва, що особливо важливо при впровадженні нових науково-технічних розробок.

Перед підприємствами шкіряної галузі виникла об'єктивна потреба вибору технологій виробництва, які найбільше б відповідали вимогам екологічно орієнтованого розвитку. Разом з тим серед стратегічних завдань кожного підприємства залишаються також і завдання забезпечення та підвищення рівня якості та конкурентоспроможності продукції, що потребує від підприємства формування конкурентної стратегії, належним чином обґрунтованої та адекватної його можливостям у конкретних умовах. Ефективність будь-якої технології можна оцінити через систему факторів, що характеризують її якість, трудомісткість, енергомісткість, ступінь механізації та автоматизації виробничих процесів, санітарно-гігієнічні умови праці та екологічну чистоту.

Індекс якості продукції визначається як відношення комплексних показників якості продукції, отриманої за новою і раніше існуючою технологією на основі теорії бажаності з урахуванням значень одиничних показників та їх вагомості під кутом зору експертної оцінки. При цьому враховуються перспективні значення натуральних показників, що відповідають безрозмірним базовим значенням шкали бажаності.

Комплексний показник якості відносно рівня бажаності визначається шляхом адитивного згортання одиничних показників [317]:

$$r_j = \sum_{i=1}^n \alpha_i d_{ij}, \quad (5.10)$$

де  $r_j$  – комплексний показник якості при використанні  $j$  технології за групою показників надійності–довговічності;  $\alpha_i$  – вагомість  $i$  одиничного показника якості;  $d_{ij}$  – значення  $i$  одиничного показника якості за шкалою бажаності при використанні  $j$  технології;  $n$  – кількість одиничних показників.

<sup>1</sup> У кодованих значеннях факторів:  $x_1 = -0,1600013$ ;  $x_2 = 0,2699988$ ;  $x_3 = -6,000126 \cdot 10^{-2}$ .

Показник бажаності  $d$  як безрозмірна характеристика якості може змінюватись у межах від 0 до 1 і визначається експоненціальною функцією за допомогою допоміжних безрозмірних показників властивостей продукції у за такими формулами [318]:

$$d_{ij} = \exp(-\exp(-y_i)); \quad (5.11)$$

$$y_i = -\ln(-\ln d_{ij}) = a_0 + a_1 x_i, \quad (5.12)$$

де  $y_i$  і  $x_i$  – безрозмірні й натуральні значення одиничного показника якості продукції;  $a_0$  і  $a_1$  – коефіцієнти, які залежать від вибору базових значень одиничних показників якості, виходячи з граничних значень показників бажаності для двох градацій якості – задовільно і відмінно та відповідних їм безрозмірних значень  $y_i$ , а також розмірних показників  $x_i$ , що обраховуються із системи рівнянь:

$$\begin{cases} 0 = a_0 + a_1 x_3; \\ 1,53 = a_0 + a_1 x_6, \end{cases} \quad (5.13)$$

де  $x_3$  і  $x_6$  – натуральні значення показника якості відповідно для задовільної ( $d = 0,37$ ;  $y = 0$ ) та відмінної якості продукції ( $d = 0,80$ ;  $y = 1,53$ ).

Значення індексу якості напівфабрикату можна одержати за співвідношенням:

$$i_{j/m} = r_j/r_m, \quad (5.14)$$

де  $i_{j/m}$  – індекс відносного рівня нової  $j$  технології порівняно з існуючою;  $r_j$  і  $r_m$  – комплексні показники якості напівфабриката, отриманого за відповідною новою  $j$  (5.10) та існуючою технологією.

При дослідженні технологій спочатку проводився вибір суттєвих факторів і визначення їх вагомостей шляхом опитування фахівців, яким були запропоновані анкети з довільною послідовністю наступних факторів: енергоємність технології  $X_1$ , умови для механізації та автоматизації процесу  $X_2$ , якість готової шкіри  $X_3$ , наявність екологічно-шкідливих відходів  $X_4$ , матеріаломісткість продукції  $X_5$ , умови праці  $X_6$ , трудомісткість виробництва продукції  $X_7$ , ефективність використання шкіряної сировини  $X_8$ , тривалість процесів  $X_9$ .

Фахівцями проранжовані фактори за ступенем їх впливу на якість застосовуваної технології. Причому найвпливовішому фактору привласнювався максимальний ранг, рівний загальній кількості факторів.

Узгодженість поглядів фахівців, що були опитані, встановлено за допомогою коефіцієнту конкордації. Розрахунки проводилися відповідно до алгоритму методу рангової кореляції [319-321].

Ступінь значущості одержаного коефіцієнту конкордації, що дорівнював 0,91, було визначено згідно критерію Пирсона. Оскільки його розраховане значення 94,6 більше табличного 21,955 при 8 ступенях свободи та 0,5 % рівні значущості, то погляди фахівців вважалися узгодженими.

Результати ранжування факторів наведені на рис. 5.18. Як видно з наведеного рисунку, суми рангів змінюються рівномірно до  $X_5$  включно, а потім відстань між ними збільшується, що сприяє переходу в нелінійну функціональну залежність. На основі одержаних даних, фактори, що впливають на якість запровадженої технології, можна поділити на такі

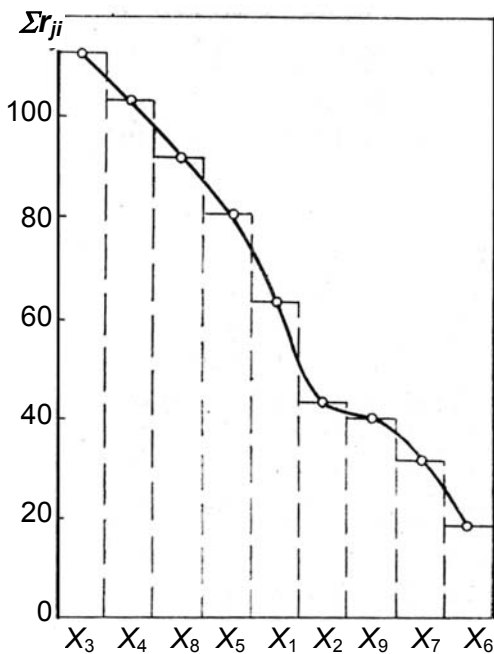


Рисунок 5.18 – Результати ранжування факторів, що впливають на якість технології

відмочувально-зольні й дубильні процеси ресурсозбережної технології порівняно з існуючою, але і увесь цикл виробництва хромової шкіри.

Порівнюючи за суттєвими факторами обидві технології слід виділити переваги ресурсозбережної технології, що виявляються в значному зменшенні її матеріаломісткості за рахунок виключення ряду хімічних реагентів. Суттєво зменшилася витрата таких екологічно-шкідливих матеріалів як сульфід натрію та гідроксид кальцію з відповідним зменшенням шкідливих відходів в оточуюче середовище – більш ніж у три рази. Ресурсозбережна технологія дозволила також одержати значну економію шкіряної сировини та підвищити сортність готової шкіри.

групи:

*перша група*, – якість готової шкіри  $X_3$ ;

– наявність екологічно-шкідливих відходів  $X_4$ ;

– використання шкіряної сировини  $X_8$ ;

– матеріаломісткість продукції  $X_5$ ;

*друга група*, – енергоємність технології  $X_1$ ;

*третья група*, – умови для механізації та автоматизації процесу  $X_2$ ;

– тривалість процесів  $X_9$ ;

– трудомісткість виробництва

продукції  $X_7$ ;

*четверта група*, – умови праці  $X_6$ .

До числа факторів, які найбільшою мірою визначають якість технології, слід віднести фактори першої групи.

В табл. 5.19 наводяться найвагомші фактори, що характеризують не тільки

На основі базових значень суттєвих факторів, що були встановлені виходячи з досвіду роботи галузі та науково-технічної документації, математичними методами – після вирішення відповідної системи рівнянь одержані формули для перетворення експериментально визначених натуральних значень факторів (табл. 5.19) у безрозмірні. Підставив натуральні показники відповідних факторів в отримані формули (табл. 5.20), знаходимо безрозмірні значення одиничних факторів –  $q'$ , які за допомогою експоненційної функції (5.11) переводяться в значення шкали бажаності, згідно якої технологія набуває оцінки «задовільно» в інтервалі шкали 0,38...0,63 чи «добре» – 0,64...0,80.

Таблиця 5.19 – **Аналіз витрати хімічних матеріалів в технологіях**

Фактор	Технологія	
	ресурсозбе- режна	існуюча
Витрата хімічних матеріалів, кг/т сировини	46,0	129,0
– карбонату натрію	5,0	17,0
– сульфїду натрію	13,0	19,0
– гідроксиду кальцію	13,0	52,0
– сульфату амонію	14,0	27,0
– підшлункової залоза	1,0	1,0
– хлориду натрію	–	8,0
– ПАР (некаль)	–	5,0
Екологічно шкідливі відходи, кг/т сировини	7,5	23,0
– сульфїд натрію	4,0	7,0
– гідроксид кальцію	3,5	16,0
Економія шкіряної сировини, %	3,6	0,3
Підвищення сортності готових шкір, %	0,9	0,1

Одержані значення факторів за формулою (5.11) інтегруються в комплексний критерій якості з урахуванням їх питомої вагомості та значимості розробленої технології як середньогармонічна величина за формулою:

$$K_i = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{d_i}} \quad (\text{табл. 5.20}), \quad (5.15)$$

де:  $n$  – кількість суттєвих факторів;

$\mu_i$  – вагомість  $i$ -го суттєвого фактора;

$d_i$  – значення  $i$ -го фактора за шкалою бажаності.

**Таблиця 5.20 – Вплив суттєвих факторів  
на комплексний критерій технологій**

№ п/п	Фактор та його вагомість	Формула переведу натурального значення $q$ , в безрозмірну величину $q'$	Значення фактора за шкалою бажаності по технології	
			ресурсозбережній	існуючій
1	$X_3$ , % підвищення сортності, $\mu = 0,29$	$q' = -0,028 + 0,142q + 1,42q^2$	0,75	0,37
2	$X_4$ , кг/т сировини, $\mu = 0,26$	$q' = 1,53 - 0,11156q + 0,00199q^2$	0,64	0,37
3	$X_8$ , % економії сировини, $\mu = 0,24$	$q' = -0,228 + 1,178q - 0,185q^2$	0,82	0,41
4	$X_5$ , кг/т сировини, $\mu = 0,21$	$q' = -2,48625 + 0,019125q$	0,81	0,38
5	Комплексний критерій якості технології	$K_i = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{d_i}}$	0,74	0,38

За комплексним критерієм якості та оцінкою значимості окремих факторів розроблена ресурсозбережна технологія має суттєві переваги порівняно з існуючою технологією. Вона характеризується раціональнішим використанням шкіряної сировини і незначними витратами хімічних матеріалів, а також відносно меншою відхідністю екологічно-шкідливих речовин.

Необхідною умовою створення і ефективного функціонування підприємств шкіряної промисловості є розробка стратегії сталого розвитку на основі результатів систематичного наукового дослідження умов внутрішнього і зовнішнього середовища, спрямованих на удосконалення і створення інноваційних екологічно ефективних технологій, систем управління і кон'юнктури ринку. Високий економіко-еколого-соціальний рівень сфер діяльності підприємства може бути забезпечений постійним моніторингом змін макро- і мікросередовища, науковою обробкою результатів такого тестування та їх адекватним використанням з метою зниження собівартості продукції і підтримки конкурентних переваг поліфункціональних шкіряних матеріалів.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук [та ін.] ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.
2. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.] : монографія, Ч. I / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаванич, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигицький ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2011. – 437, [3] с.
3. Мокроусова Е. Р. Исследование пористой структуры кожи методом эталонной контактной порометрии / Е. Р. Мокроусова, Ю. М. Вольфович, Н. Ф. Недельская // Кожевенно-обувная промышленность. – 2010. – № 6. – С. 19-24. – ISSN 0023-4354.
4. Мокроусова О. Р. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 71-78.
5. Исследование многоуровневой нано- и микропористой структуры лабильной матрицы биогенного происхождения / А. П. Шпак, Ю. С. Дзязько, Е. Р. Мокроусова [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8. – № 3. – С. 1001-1014.
6. Изменение иерархической структуры коллагеновой матрицы при модифицировании поверхности / Ю. С. Дзязько, Е. Р. Мокроусова, Ю. М. Вольфович [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 425-432.
7. Мокроусова Е. Р. Трансформация коллагеновой структуры дермы на технологических этапах ее обработки / Е. Р. Мокроусова, Ю. М. Вольфович, Н. Ф. Недельская // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. – № 1. – С. 19-22. – ISSN 0023-4354.
8. Диагностика трансформации иерархической структуры модифицированной коллагеновой матрицы / Ю. С. Дзязько, Е. Р. Мокроусова, Ю. М. Вольфович [и др.] : Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України [«Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні»], (Київ, 11-13 травня 2011) / Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України. – Київ, 2011. – С. 379-380.
9. Labile collagen matrix : transformation of hierarchical structure at nano- and microlevels influenced by chemical treatment / Y. Dzyazko, E. Mokrousova, Y. Volfovich, V. Sosenkin, N. Nikolskaya : Proceedings of 1<sup>st</sup> International conference [«Nanomaterials: Applications and properties»], (Alushta-Crimea, Ukraine, 27-30 September 2011) / A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2011. – Vol. 1, Part II. – P. 264-271.
10. Геометрическая модель для анализа иерархической структуры коллагена биогенного происхождения / Ю. С. Дзязько, Е. Р. Мокроусова, Ю. М. Вольфович [и др.] : сб. науч. трудов Международной конференции [«Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»], (Харьков, 12-14 октября. 2011). – Харьков, 2011. – С. 354-359.
11. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра: підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 744 с. – ISBN 5-8238-0500-4.
12. Данилкович Анатолій Григорович. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій формування структури шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / Данилкович Анатолій Григорович ; Київ. держ. унів. техн. та дизайну. – К., 2000. – 40 с.
13. Ліщук Віктор Іванович. Наукові основи технологій відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри : автореф. дис. ... докт. технічних наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Ліщук Віктор Іванович. – К., 2011. – 39 с.

14. Плаван Вікторія Петрівна. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Плаван Вікторія Петрівна ; Київ. нац. унів. техн. та дизайну. – К., 2011. – 41 с.
15. Андреєва Ольга Адиславівна. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : автореф. дис. ... докт. технічних наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / Андреєва Ольга Радиславівна ; Київ. нац. унів. техн. та дизайну. – К., 2005. – 44 с.
16. Горбачов Анатолій Андрійович. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки : автореф. дис. ... докт. технічних наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / Горбачов Анатолій Андрійович ; Київ. нац. унів. техн. та дизайну. – К., 2002. – 41 с.
17. Чурсин Вячеслав Іванович. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства : автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технология кожи и меха» / Чурсин Вячеслав Иванович ; Моск. гос. акад. легк. пром. – М., 1999. – 50 с.
18. Лычников Дмитрий Семёнович. Коагуляционные процессы при дублинии и формировании свойств кожи : автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 02.00.11 «Коллоидная химия» / Лычников Дмитрий Семёнович ; Моск. гос. унив. им. М. В. Ломоносова. – М., 1989. – 40 с.
19. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова / А. Н. Михайлов. – М. : Легкая индустрия, 1980. – 232 с.
20. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А. Н. Михайлов. – М. : Легк. индустрия, 1971. – 528 с.
21. Heidemann E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen // Das Leder. – 1994. – № 1. – P. 2-12.
22. Heidemann E. Ubeerlegungen, Wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden // Das Leder. – 1995. – № 6. – P. 149-154.
23. Райх Г. Коллаген / Г. Райх; [перевод с нем. О. О. Баблюян, Л. П. Истранов]. – М. : Легкая индустрия. – 1969. – 327 с.
24. Brown E. Collagen – A natural scaffold for biology and engineering / E. Brown // JALCA. – 2009. – № 104. – P. 275-286.
25. Gelse K. Collagens – structure, function and biosynthesis / K. Gelse, E. Poschl, T. Aigner // Adv. Drug Delivery Rev. – 2003. – № 55. – P. 1531-1546.
26. Kadler K. The structure of collagens / K. Kadler // Proteins Profiles. – 1994. – № 1. – P. 535-560.
27. Reich G. Collagen report: a review about the present state / G. Reich // Das Leder. – 1995. – № 8. – P. 192-199.
28. Дубинин М. М. Поверхность и пористость адсорбентов / М. М. Дубинин // Успехи химии. – 1982. – № 7. – С. 1065-1074.
29. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
30. Исследование пористости кожи / А. Е. Зельдина, Е. Ф. Кондратьков, К. М. Зурабян [и др.] // Известия вузов. Технол. легкой промышленности. – 1974. – № 3. – С. 60-64.
31. Влияние метода дубления на капиллярно-пористую структуру и гигиенические свойства кож / Н. В. Умаленова, Д. С. Лычников, П. Н. Чернявский [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1989. – № 5. – С. 45-47. – ISSN 0023-4354.
32. Чурсин В. И. Пористая структура кож бесхромового дубления / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. – 1995. – № 1–2. – С. 36-38. – ISSN 0023-4354.
33. Кавказов Ю. Л. Тепло- и массообмен в технологии кожи и обуви / Ю. Л. Кавказов. – М.

- : Легкая индустрия, 1973. – 272 с.
34. Кернер С. М. Розробка технології виробництва шкір на основі моделювання процесів хромового дублення, жирування та фарбування : автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри і хутра» / С. М. Кернер ; Київ. держ. ун-т технологій та дизайну. – К., 2000. – 23 с.
  35. Коваленко М. С. Розробка технології виробництва шкір, стійких до дії розчинів поверхнево-активних речовин: автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри і хутра» / М. С. Коваленко ; Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. – К., 2003. – 22 с.
  36. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дубления / Г. И. Кутянин, Л. С. Остащенко, Р. С. Уруджев [и др.] // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 1974. – № 2. – С. 60-64.
  37. Думнов В. С. О влиянии сил межмолекулярного взаимодействия и капиллярной контракции на формирование объема кожной ткани / В. С. Думнов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1985. – № 1. – С. 30-33. – ISSN 0023-4354.
  38. Влияние ориентации волокнистой структуры кожи на коэффициент неравномерности удлинений / Н. И. Матецкене, П. И. Левченко, А. Ю. Сташевичус [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1973. – № 4. – С. 50-52. – ISSN 0023-4354.
  39. Думнов В. С. Исследование усадки коллагеновых волокон / В. С. Думнов, О. Ю. Трунин. // Кожевенно-обувная промышленность. – 1977. – № 9. – С. 48-50. – ISSN 0023-4354.
  40. Бабич Н. П. Влияние дубления на объем, площадь и температуру сваривания кожевенного полуфабриката / Н. П. Бабич, А. Н. Михайлов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1974. – № 6. – С. 48-50. – ISSN 0023-4354.
  41. Кавказов Ю. Л. Изменчивость состава и свойств кожи / Ю. Л. Кавказов // Научно-исследовательские труды ЦНИИКП. – М. : Гизлегпром. – 1963. – Сб. 34. – С. 76-123.
  42. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – К. : Вища школа, 1995. – 186, [2] с.
  43. Ліщук В. І. Структурні перетворення коллагену дермі під час формування голини та шкіри / В. І. Ліщук., А. Г. Данилкович., О. Г. Жигоцький // Легка промисловість. – 2005. – № 4. – С. 51–54.
  44. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2002. – № 1. – С. 182–185. – ISSN 1813-6796.
  45. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления / А. Н. Михайлов. – М. : Гизлегпром. – 1955. – 794 с.
  46. Чурсин В. И. Технологии нетрадиционного дубления с точки зрения пористой структуры / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. – 1994. – № 5-8. – С. 28-30. – ISSN 0023-4354.
  47. Kurt Faber. Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung / Von Kurt Faber. – 2. Aufl. – Frankfurt am Main : Umschau-Verl., 1990 (Bibl. des Leders; Bd. 3). – 418 p. – ISBN 3-524-82006-9.
  48. Захаренко В. А. Взаимосвязь химических и физических показателей кожи / В. А. Захаренко, А. В. Павлин // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 1979. – № 6. – С. 41-45.
  49. Данилкович А. Г. Експертиза шкіри та хутра : [навч. посібник] / А. Г. Данилкович. – К. : Феникс, 2005. – 233, [1] с.
  50. Андреєва О. А. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини [навч. посібник] / О. А. Андреєва, Г. В. Цеменко. – К. : Кондор, 2011. – 360, [1] с. – ISBN – 978-966-351-399-7.
  51. Евтюшкина М. И. Влияние жирующих материалов на упруго-пластические свойства полуфабриката различных методов дубления / М. И. Евтюшкина, У. К. Мадиев // Известия вузов. Технология легкой пром-ти. – 1991. – № 1. – С. 48-51.

52. Ліщук В. І. Деформаційні властивості голини і готової шкіри / В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2005. – № 2. – С. 51-53.
53. Тарасевич Ю. И. Пористость природных минеральных сорбентов / Ю. И. Тарасевич // Укр. хим. журн. 1969. – Т. 35, № 10. – С. 1112–1113.
54. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – [2 видан.]. – К. : Фенікс, 2007. – 310, [1] с.
55. Lischuk Viktor. Transformation the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / Viktor Lischuk, Viktoria Plavan, Anatoliy Danilkovich // Proceedings of the Estonian academy of sciences. Engineering. – 2006. – № 12/3-1. – P. 188-198.
56. Ліщук В. І. Еволюція волокнистої структури дерми у зольно-дубильних процесах виробництва шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 265-271. – ISSN 1813-6796.
57. Ліщук В. І. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 2. – С. 59-68. – ISSN 1813-6796.
58. Сакалова Г. В. Вдосконалення безвапняного отримання голини / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 73-74.
59. Данилкович А. Г. Особливості формування структури шкіри в зольно-дубильних процесах / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 80-85. – ISSN 1813-6796.
60. Химия и технология кожи / [Ф. О. Флаерти, В. Т. Роди, Р. М. Лаллер и др.] – М. : Изд-во иностранной литературы, Ростехника, 1962. – Т. 3 – С. 253-296.
61. Мокроусова О. Р. Застосування солей цирконію у виробництві шкіри та хутра різноманітного призначення / О. Р. Мокроусова, Г. В. Цеменко, О.А. Охмат // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С.14-17.
62. Кирокасьянц М. Х. Физико-химические основы, технологии создания и применения алюмосодержащих соединений в процессах дубления: автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технология кожи и меха» / М. Х. Кирокасьянц ; Моск. гос. акад. легк. пром. – М., 1993. – 47 с.
63. Макаров-Землянский Я. Я. Исследования комплексных соединений хрома (III), применяемых в кожевенной промышленности / Я. Я. Макаров-Землянский // Кожевенно-обувная промышленность. – 1990. – № 5. – С. 29-33.
64. Crosslinking of collagen with acrylamide derivatives. – Part 3: Improved chrome tannage by collagen modification / F. Scholnick, E. I. Diefendorf, S. H. Fealheller, P. L. Kronick // JALCA. – 1991. – № 6. – P. 193-198. – ISSN 0002-9726.
65. Метелкин А. И. Циркониевое дубление / А. И. Метелкин, Н. И. Колесникова, Е. Н. Кузьмина – М. : Легкая индустрия, 1972. – 221 с.
66. Метелкин А. И. Титановое дубление / А. И. Метелкин, Н.Т. Русакова. – М. : Легкая индустрия, 1980. – 152 с.
67. Tanning with glutaraldehyde. I. Rate studies / M. L. Fein, E. H. Harris, J. Naghski, E. M. Filachione // JALCA. – 1959. – № 54. – P. 488-502.
68. Плаван В. П. Розробка технології альдегід-танідного дублення / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 82-89. – ISSN 1813-6796.
69. Данилкович А. Г. Взаємодія алкілкарбокситаноламінів з колагеном в присутності сполук хрому (III) / А. Г. Данилкович // Вісник ТУП. – № 1. – 2000. – С. 62-65.
70. Плаван В. П. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми / В. П. Плаван, А. С. Каташинський, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 216–223. – ISSN 1813-6796.
71. Ндикумана Д. Применение экстракта чернодревесной акации Валлис для наполнения и додубливания кож хромового дубления / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович, Б. И. Меньшиков // Известия ВУЗов. ТЛП. – 1989.– № 1.– С. 48-52.

72. Страхов И. П. Отделка кож / И. П. Страхов. – М. : Легкая пищевая промышленность, 1983. – 389 с.
73. Флаэрти Ф. О. Химия и технология кожи / Ф. О. Флаэрти, В. Т. Роби, Р. М. Полиер. – М. : Легкая индустрия, 1964. – 504 с.
74. Либоелав Маенер. Отделка кож / Маенер Либоелав. – М. : Легкая индустрия, 1965. – 136 с.
75. Страхов И. П. Дубление и наполнение кож / И. П. Страхов, Л. Б. Санкин, Д. А. Куциди. – М. : Легкая индустрия, 1967. – 224 с.
76. Левенко П. И. Использование химических материалов в кожевенной промышленности / П. И. Левенко. – М. : Легкая индустрия, 1968. – 171, [2] с.
77. Левенко П. И. Влияние химизации на повышение эффективности производства и качества кожи / П. И. Левенко. – М. : Легкая индустрия, 1979. – 232 с.
78. Левенко П. И. Поверхностно-активные вещества в кожевенной и меховой промышленности / П. И. Левенко. – М. : Легкая индустрия, 1974. – 160 с.
79. Куциди Д. А. Модифицированные аминсмолы в производстве кож / Д. А. Куциди. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 152 с.
80. France Knaflic. Latest aspects of retanning full grain leather / Knaflic France // JALCA. – 1981. – № 9. – Vol. 76. – P. 320-331.
81. Kleban M. Ecological aspects of retanning agents / M. Kleban // JALCA. – 2002. – № 1. – Vol. 97. – P. 8-13. – ISSN 0002-9726.
82. Traeubel H. Retannage and retanning materials / H. Traeubel, K.H. Rogge // JALCA. – 1988. – Vol. 83. – P. 193-205. – ISSN 0002-9726.
83. Кубелка В. Жиры, масла и эмульсии и их применение в кожевенной промышленности / В. Кубелка. – М. : Гизлегпром, 1957. – 191 с.
84. Стиасни Э. Кожевенная химия / Э. Стиасни – М. : Гизлегпром, 1934. – 536 с.
85. Левенко П. И. Жирование и свойства кож / П. И. Левенко – М. : Легкая индустрия, 1976. – 150 с.
86. Венкатараман К. Химия синтетических красителей ; пер. с англ. / К. Венкатараман. – Л. : Ленгосхимиздат, 1956. – Т. 1. – 804 с.
87. Chen Yi. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Yi Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106, № 8. – P. 261-273. – ISSN 0002-9726.
88. Zhao Ya Ting. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials / Zhao Ya Ting, Wang Xue-Chuan // JSLTC. – 2007. – Vol. 91, № 6. – P. 246-251. – ISSN 0144-0322.
89. Дерягин Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 398 с.
90. Стендер В. В. Диафрагмы для электролиза водных растворов / Стендер В. В. – М. : Госхимиздат, 1948. – 215 с.
91. Кавказов Ю. Л. Тепло- и массообмен в технологии кожи и обуви / Ю. Л. Кавказов. – М. : Легкая индустрия, 1973. – 272 с.
92. Чурсин В. И. Новые отечественные наполняющие материалы в кожевенной промышленности / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 30-32. – ISSN 0023-4354.
93. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Yan Bao, Jianzhong Ma, Yan-Li Wang // JALCA. – 2009. – Vol. 104. – № 10. – P. 352-358. – ISSN 0002-9726.
94. Bao Y. Preparation and properties of a methacrylic acid/maleic anhydride/montmorillonite nanocomposite for tanning / Bao Yan, Ma Jianzhong, Zhang Jing // JSLTC. – 2011. – Vol. 95, № 4. – P. 147-152. – ISSN 0144-0322.

95. Novel polyacrylonitrile nanocomposites containing Na-montmorillonite and nano SiO<sub>2</sub> particles / T. Yu, J. Lin, J. Xu [ect.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 5695-5701. – ISSN 0032-3861.
96. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. [и др.] ; под ред. Григорова О. Н. – Л. : ЛГУ, 1964. – 331 с.
97. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Иностранная литература, 1963. – 590 с.
98. Michaelis L. Die Wasserstoffionenkonzentration : ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung / L. Michaelis. – Berlin, 1922. – 262 p.
99. Sorensen S. The influence of salts upon the ionization of egg albumin / S. Sorensen, K. Linderstrom-Lang, E. Lund // *The J. of General physiology*. – 1926. – № 8. – P. 543-599.
100. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських – ТМ-7.5 – 4. – К. : ЗАТ «Чинбар».– 2003. – 11 с.
101. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах / Г. Р. Кройт. – М. : Иностранная литература, 1955. – 538 с.
102. Бармина К. А. Особенности крашения меха с применением различных классов красителей / Бармина К. А., Сердюк Н. И., Кочергина В. И. // Сб. : Меховая промышленность. – М : ЦНИИТЭИлегпром, 1982. – С. 81-87.
103. Аронина Ю. Н. Технология меха : [учебное пособие] – 2 изд. испр. и доп. / Аронина Ю. Н., Ефремова П. Я., Есина Г. Ф. – М. : Легкая индустрия, 1974. – 152 с.
104. Дерягин Б. В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов / Б. В. Дерягин // *Коллоидный журнал*. – 1954. – Т. 16. – № 6. – С.425-438.
105. Чураев Н. В. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок. / Н. В. Чураев // *Коллоидный журнал*. – 1984. – Т. 46. – № 2. – С. 302-313.
106. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Дерягин Б. В. – М. : Наука, 1986. – 206 с.
107. Verveij E. J. W. Theory of the stability of liophobic colloids. / E. J. W. Verveij, J. Th. Overbeek. – Amsterdam. Elsevier, 1948. – 178 p.
108. Derjaguin B. V. Theory of Heterocoagulation / B.V. Derjaguin // *Discuss. Faraday Soc.* – 1954. – № 18. – P. 85–98.
109. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
110. Дерягин Б. В. Теория взаимодействия частиц в присутствии двойных электрических слоев / Дерягин Б. В. // *Коллоидный журнал*. – 1940. –Т. 6. – № 4. – С. 291-310.
111. Дерягин Б. В. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных зелей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов / Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1941. – Т. 11. – № 12. – С. 802-812.
112. Дерягин Б. В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) / Б. В. Дерягин // *Успехи химии*. – 1979. – Т. 48. – № 4. – С. 675-721.

113. Киселев А. В. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования строения поверхностных химических соединений в адсорбции / А. В. Киселев, В. И. Лыгин // Успехи химии, 1962. – Т. 31, № 3, С. 351–380.
114. Zettlemyer A. C. Water in disperse systems / A. C. Zettlemyer, F. J. Micale, K. In. Klier // N. Y.-L. : Plenum Press, 1975. – P. 249-260.
115. Дерягин Б. В. Исследование поверхностей конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом / Б. В. Дерягин, З. М. Зорин // Журн. физ. химии, 1955. – Т. 29. – № 10. – С. 1755-1770.
116. Pashley R. M. Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz / R. M. Pashley, J. A. Kitchener // J. Colloid and Interface Sci., 1979. – Vol. 71. – № 3. – P. 491-503.
117. Дерягин Б. В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев // Докл. АН СССР, 1972. – Т. 207, № 3. – С. 572–575.
118. Derjaguin B. V. Structural component of disjoining pressure of thin layers of liquids / B. V. Derjaguin, N. F. Churaev // Croat. chem. acta, 1977. – vol. 50, № 4. – P. 187–195.
119. Чураев Н. В. Исследования в области поверхностных сил / Н. В. Чураев Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1964. – С. 295-303.
120. Marčelja S., Radič N. Chem. Phys. Lett. – 1976 – Vol. 42. – № 1. – P. 129-136.
121. Ninham B. W. Surface forces the last 30 A / B. W. Ninham // Pure and Appl. Chem., 1981. – Vol. 53. – № 11. – P. 2135-2147.
122. Hamaker H. C. The London-Van-der-Waals attraction between spherical particles. / H. C. Hamaker // Phisic. – 1937. – Vol. 4. – № 6. – P. 1058-1072.
123. Лифшиц Е. М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами / Е. М. Лифшиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1955. – Т. 29. – № 1. – С. 94-110.
124. Ельцов С. В. Физическая и коллоидная химия. Ч. II. Коллоидная химия : [учебное пособие] / С. В. Ельцов, Н. А. Водолазкая. – Х. : Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2005 – 240 с.
125. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей / под ред. Б. В. Дерягина. – М : Наука, 1983. – 230 с.
126. Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко и [др.]. – М. : Химия, 1989. – 288 с.
127. Van Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry (Second Edition) / Van Olphen H. – A Wiley Interscience Publ. : John Wiley & Sons, 1977. – 318 p.
128. Мокроусова Олена Романівна. Наукові основи формування структури шкіри модифікованими високодисперсними мінералами в післідубильних процесах : автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / Мокроусова Олена Романівна ; Київ. нац. унів. техн. та дизайну. – К., 2012. – 41 с.
129. Морару В. Н. Устойчивость и электрокинетический потенциал водных дисперсий графита в растворах солей поливалентных металлов / В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 48. – № 1. – С. 90-95.
130. Лютин Л. В. Стабилизация минеральных суспензий / Л. В. Лютин. – М-Л. : Госгеолыздат, 1947. – 150 с.
131. Bottero J. Y. Adsorption on new and modified inorganic sorbents / J. Y. Bottero, J. M. Cases – Amsterdam. : Elsevier, 1996. – P. 319-331.
132. Принципы контроля буровых растворов / [перевод с англ. ; под ред. Н. И. Шацова]. – М. : Гостоптехиздат, 1957. – 203 с.

133. Руди В. П. Влияние полифосфатов на глинистые суспензии / В. П. Руди, А. М. Мандельэиль // Коллоидный журнал. – 1961. – Т.23, №2, С.190-193.
134. Lyons J. W. Sodium tri(poly)phosphate in the kaolinite-water system / J. W. Lyons // J. Colloid Sci. – 1964. – Vol. 19. – 399-412.
135. Глинка Н. Л. Общая химия : [учебное пособие для вузов. – 24 изд.]. – М.-Л. : Химия, 1985. – 704 с.
136. Мокроусова О. Р. Наповнювальна здатність високодисперсних мінералів різної кристалічної структури / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, І. І. Марцін // Вісник КНУТД. – 2008. – № 2. – С. 34-43.
137. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4, С. 256-264.
138. Mokrousova O. The use Na-montmorillonite as filling agent in leather manufacturing / O. Mokrousova // Proceedings of Baltic Polymer Symposium. – Druskininkai (Lithuania). – 2007. – P. 222-226.
139. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К. : Наукова думка, 1975. – 352 с.
140. Кравець О. М. Вплив модифікації високодисперсних алюмосилікатів на фізико-хімічні властивості шкір / О. М. Кравець, О. Р. Мокроусова : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія і сучасні технології»], (Дніпропетровськ , 22-24 травня 2007 р.) / МОН України, ДВНЗ «УДХТУ». – Дніпропетровськ, 2007. – С. 153.
141. Moraru V. N. The Effect of Kaolinite Modification on the Electrokinetic and Rheological Properties of its Aqueous Dispersions / O. Mokrousova, V. Moraru : Book of abstracts of the 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society [ECIS 2008], (Cracow, Poland, 31.08-4.09 2008) / Institute of catalysis and surface chemistry PAS. – Cracow, 2008. – P. 350.
142. Mokrousova O. Effect of inorganic alkaline reagents on the dispersity and deflocculation of clay minerals dispersions apply to the leather fillers / O. Mokrousova, V. Moraru : Book of abstracts of XIV International Clay Conference [«Micro et Nano Scientiae Mare Magnum»], (Castellaneta-Marina, Italy, 14-20 June 2009). Castellaneta-Marina : ONLUS, 2009. – P. 80.
143. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич – К. : Наук. думка, 1988. – 248 с.
144. Lagaly G. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions / G. Lagaly // Appl. Clay Sci. – 1989. – Vol. 4, № 2. – P. 105-123.
145. D. Penner. Influence of organic and inorganic salts on the aggregation of montmorillonite dispersions / D. Penner, G. Lagaly // Clays Clay Miner. – 2000. – Vol. 48. – P. 246-255.
146. Joyce I. H. The adsorption of polyanions by clays and its effect on their physical properties / I. H. Joyce, W. E. Worrall // Trans. Br. Soc. – 1970. – Vol. 69. – P. 211-216.
147. Frey E. Selective coagulation in mixed colloidal suspensions / E. Frey, Lagaly G. // J. Colloid Interface Sci. – 1979. – № 70. – P. 46-55.
148. Effects of anion adsorption on mechanical properties of clay-water systems / Wendelbo R., Rosenqvist I.T., van Olphen H., Mumpton F.A. // Proceeding of International Clay Conference. – Denver. – 1985. – P. 422-426.

149. Siffert B. Study of the surface ionization of kaolinite in water by zetametry—influence on the rheological properties of kaolinite suspension/ B. Siffert, K. B. Kim // *Appl. Clay Sci.* – 1992. – № 6. – P. 369-382.
150. S. Abend G. Lagaly, Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions / G. Abend // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – № 16. – P. 201-227.
151. Hunter R. J. Zeta potential in Colloid Science / R. J. Hunter // *Principles and Applications.* New York : Academic Press, 1981. – 386 p.
152. Penner D. G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions / D. G. Penner // *Applied Clay Science.* – 2001. – Vol. 19. – P. 131-142.
153. Brindley G. W. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers / G. W. Brindley, S. Yamanaka // *American Mineralogist.* – 1979. – Vol. 64. – P. 830-835.
154. Melville Carr R. Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite / R. Melville Carr // *Clays and Clay Minerals.* – 1985. – Vol. 33. – № 4. – p. 357-361.
155. EXAFS Studies of the Formation of Chromia Pillared Clay Catalysts / K. Bornholdt, J. M. Corker, J. Evans J. M. Rummey // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30. – P. 2-4.
156. Porous chromia pillared  $\alpha$ -zirconium phosphate materials prepared via colloidal methods / P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon [та ін.] // *J. Mat. Chem.* – 1991. – Vol. 1. – P. 739-746.
157. Pillared Clays prepared from the reaction of Chromium Acetate with Montmorillonite / A. Jimenez-Lopez, J. Maza-Rodriguez, P. Olivera-Pastor [та ін.] // *Clays and Clay Minerals.* – 1993. – Vol. 41. – № 3. – P. 328-334.
158. Мокроусова О. Р. Поліфункціональні матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // *Вісник КНУТД.* – 2011. – № 1. – С. 84-93.
159. Mokrousova O. The interaction mechanism of Cr (III)-compounds with montmorillonite according to data of electrokinetics, stability and rheology of its aqueous dispersions / O. Mokrousova, V. Moraru : Book of abstracts of XIV International Clay Conference [«Micro et Nano Scientiae Mare Magnum»], (Castellaneta-Marina, Italy, 14-20 June 2009). – Castellaneta-Marina : ONLUS, 2009. – P. 120.
160. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on the electrokinetic properties of its aqueous dispersions / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru // *Scientific proceedings of Riga Technical University. Series 1 : Material science and applied chemistry.* – 2010. – Vol. 21. – P. 62-66.
161. Мокроусова О. Р. Адсорбция гидроксохромовых катионов на монтмориллоните / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару : abstract of the International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry ASOC-2010, (Miskhor, Cremea, 21-25 June 2010). – Miskhor, 2010. – С. 170.
162. Модифицирование монтмориллонита основными солями алюминия и исследование его адсорбционных свойств / Р. М. Верлинская, Ю. И. Тарасевич, Б. И. Черняк [и др.] // *Химия и технология воды.* – 1983. – Т. 5. – № 2. – С. 169-172.
163. Адсорбция органических соединений из водных растворов на каолините, модифицированном полиоксихлоридами алюминия / Ю. И. Тарасевич, В. В. Брутко, С. В. Бондаренко [и др.] // *Химия и технология воды.* – 2002. – Т. 24. – №

6. – С. 505-515.
164. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс. – 2009. – 578, [2] с.
165. Мокроусова О. Р. Рентгенографічні дослідження іонообмінного модифікування монтморилоніту сполуками Cr(III) / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Наукові вісті КПІ. – 2010. – № 3. – С. 119-123.
166. Mokrousova O. The structural changes of montmorillonite during its modification by Cr (III) compounds / O. Mokrousova : Programme and abstracts of Baltic Polymer Symposium-2010 (Palanga, Lithuania, 8-11 September, 2010) / Kaunas University of Technology. – Kaunas. : Technoligija, 2010. – P. 78.
167. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on its microcrystalline structure and electro-surface properties / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru : Proceedings of XIX congress of the Carpatian-Balkan Geological Association / G. Christofides, N. Kantiranis, D. Kostopoulos, A. Chatzipetros, (Thessaloniki, Greece, 23<sup>th</sup>-26<sup>th</sup> September 2010) / Thessaloniki : Aristotle University of Thessaloniki, 2010. – Vol. 99. – P. 281-287.
168. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр ; пер. с англ. под ред. акад. М. М. Дубинина. – М. : Иностранная литература, 1948. – Т. 1. – 781 с.
169. Laswick J. A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions / J. A. Laswick, R. A. Plane // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 3564-3567.
170. Earley J. E. Aqueous chemistry of chromium(III) : in Transition Metal Chemistry. – Vol. 1, R. L. Carlin ed. / J. E. Earley, R. D. Cannon. – N.-Y. : Marcel Dekker, 1965. – P. 34-109.
171. Baes C. F. The Hydrolysis of Cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. – New York : Wiley-Interscience, 1976. – P. 211-215.
172. Гороновский И. Справочник по химии / И. Гороновский, Ю. Назаренко, Е. Некряч. – К. : Наукова думка, 1987. – 829 с.
173. Matijevic E. J. Properties of aluminated silica sols / E. J. Matijevic // Colloid Polymere Sci. – 1983. – Vol. 261. – № 3. – 255 p.
174. Matijevic E. J. Properties of aluminated silica sols / E. J. Matijevic // Colloid Polymere Sci. – 1983. – Vol. 261. – № 3. – 255 p.
175. Грим Р. Е. Минералогия глин / Р. Е. Грим. – М. : Иностранная литература, 1959. – 452 с.
176. Мак-Эван Д. М. Монтмориллонитовые минералы / Д. М. Мак-Эван // Рентгеновские методы определения минералов глин : сб. статей. – М. : Иностранная литература, 1955. – С. 103-159.
177. Norrish K. The swelling of montmorillonite / K. Norrish // Disc. Faraday Soc. – 1954. – № 18. – P. 120-133.
178. Сивалов Е. Г. Спектральное исследование состояния обменных катионов трехвалентного хрома в монтмориллоните / Е. Г. Сивалов, Ю. И. Тарасевич // Доклады АН УССР, 1976. – Сер. Б. – № 11. – С. 1003-1007.
179. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов / К. Бальхаузен. – М. : Мир, 1964. – 360 с.
180. Мокроусова О. Р. Композиційний матеріал на основі високодисперсних мінералів для наповнення шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 70-74.

181. Mokrousova O. Formation of collagen structure of derma with mineral dispersions / O. Mokrousova, A. Danilkovich // *Material Science and Applied Chemistry*. – Riga, 2007. – P. 83-91.
182. Мокроусова О. Р. Роль високодисперсних мінералів у формуванні структури шкіри / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // *Науковий вісник Мукачівського державного університету*. – 2009. – № 6. – С. 39-44.
183. Касьян Е. Е. Основы технологии кожи та хутра : навч. посібник / Е. Е. Касьян. – К. : КДУТД, 2001. – 251, [1] с.
184. Касьян Э. Е. Отечественные полифункциональные ускорители пропитки для грунтования кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. И. Стадник // *Кожев.-обувная пром.* – 1987. – № 2. – С. 41-44.
185. Herfeld H. Erfahrungener einer Studiereise in USA / H. Herfeld // *Leder*. – 1962. – № 9. – 209. – 227 с.
186. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин / Р. Э. Грим. – М. : Мир, 1967. – 512 с.
187. Brindley G. W. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates / G. W. Brindley // *Proc. 14-th Nat. Conf. [«Clays and Clay Minerals»]*. – Oxford etc. : Pergamon Press, 1966. – P. 27-34.
188. Бриндли Г. В. Рентгеновские методы определения минералов глин / Г. В. Бриндли. – М. : Иностранная литература, 1955. – 250 с.
189. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / [под ред. Г. Брауна.]. – М. : Мир, 1965. – 600 с.
190. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов / Б. Б. Звягин – М. : Наука, 1964. – 282 с.
191. Norrish K. Low-Angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite / K. Norrish, J. A. Rausell-Colom // *Clays and Clay Miner.* – 1963. – Vol. 10. – P. 123-149.
192. Preisinger A. X-ray study of the structure of sepiolite / A. Preisinger // *Clays and Clay Minerals : Proc. 6-th Nat. Conf. : N.-Y.* – Pergamon Press, 1959. – P. 61-67.
193. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко – К. : АН УССР, 1963. – 292 с.
194. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р. К. Айлер – М. : Госстройиздат, 1959. – 288 с.
195. Hair M. L. Acidity of surface hydroxyl groups / M. L. Hair, W. Hertl // *J. Phys. Chem.* – 1970. – Vol. 74, № 1. – P. 91-94.
196. Мдивнишвили О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О. М. Мдивнишвили. – Тбилиси : Мецниереба, 1983. – 268 с.
197. Kelley W. P. Cation exchange in soils / W. P. Kelley. – New-York : Reinhold, 1948. – 144 p.
198. Никольский Б. П. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором / Б. П. Никольский // *Успехи химии*. – 1939. – т. 8. – С. 1535–1562.
199. Ferris A. P. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays / A. P. Ferris, W. B. Jepson // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1975. – Vol. 51, № 2. – P. 245-259.
200. Васильев Н. Г. Изучение поверхностных гидроксильных групп каолинита различной степени кристалличности / Н. Г. Васильев, Л. В. Головкин, Ф. Д.

- Овчаренко // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 5. – С. 842-846.
201. Stul M. S. The heterogeneity of the charge density in montmorillonite / M. S. Stul, W. J. Mortier // *Clays and Clay Miner.* – 1974. – Vol. 22. – № 5/6. – P. 391-396.
202. Peigner P. Heterogeneity of the charge density distribution in montmorillonite as infrared from cobalt adsorption / P. Peigner, A. Maes, A. Cremers // *Clays and Clay Miner.* – 1975. – Vol. 23. – № 1. – P. 71-75.
203. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – К. : Наук. думка, 1981. – 207 с.
204. ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії композиції Еконат з колагеном хромованої дерми / О. П. Тесля, В. Й. Бехарський, О. В. Ковтуненко, О. Р. Мокроусова // *Вісник КНУТД.* – 2009. – №. 6 – С. 95-100.
205. Мокроусова О. Р. Дослідження взаємодії гідродисперсій бентоніту з колагеном дерми / О. Р. Мокроусова, О. В. Ковтуненко // *Вісник КНУТД.* – 2010. – №. 1. – С. 209-215.
206. Дербаремдикер М. Л. Процесс жирования кожи и требования к свойствам материалов для его осуществления / М. Л. Дербаремдикер // *Вісник ДАЛПУ.* – 2000. – № 3. – С. 93-100.
207. Смеховски К. Влияние жирования на некоторые механические свойства кожевенного полуфабриката / К. Смеховски, М. Є. Скиба // *Вісник ДАЛПУ* – 2000. – № 3. – С. 100-102.
208. А. с. № 1688585 СССР, МКИ С 14С 9/02. Состав для обработки кожевенного полуфабриката / Думнов В. С., Титов О. П., Раднаева В. Д. [и др.]. – №4615954/12 ; заявлено 01.12.88 ; опубл. 10.12.95, Бюл. № 34.
209. Эмульсии ; пер. с англ. / [под ред. А. А. Амбразона.]. – Л. : Химия, 1972. – 448 с.
210. Овчаренко Ф. Д. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине / Ф. Д. Овчаренко, Д. П. Сало – К. : Наукова думка, 1969. – 226 с.
211. Ребиндер П. А. Современные представления об устойчивости, образовании и разрушении эмульсий и методы их исследования / П. А. Ребиндер, К. А. Поспелова // Клейтон В. Эмульсии. Их теория и технические применения ; пер. с англ. Н. А. Плетневой, К. А. Поспеловой, П. М. Хоминского ; [под ред. Ребиндера П. А.]. – М. : Иностранная литература, 1950. – С. 11-70.
212. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1966. – 412 с.
213. Adsorption of amino acids and peptides by montmorillonite. 2. Identification of adsorbed species and decay products by infrared spectroscopy / Fripiat J. J., Cloos P., Calisis B., McKay K. // *Proceed. Int. Clay Conf. (Jerusalem, 13-18 Jul.1966).* – Jerusalem, 1966. – Vol. 1. – P. 223-232.
214. Jang S. D. The infrared spectra of glycine adsorbed on various cation-substituted montmorillonites / S. D. Jang, R. A. Condrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1972. – Vol. 34. – № 5. – P. 1503-1509.
215. Закономерности сорбции аминокислот слоистыми силикатами. / В. С. Рак, Ю. И. Тарасевич // *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* – 1988. – Вып. 19. – С. 48-63.
216. Мокроусова О. Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова // *Вісник КНУТД.* – 2008. – № 6. – С. 67-73.

217. Мокроусова О. Р. Адсорбція лігносульфонату натрію на гідроксохромовому монтморилоніті / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2. – С.133-139.
218. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНТУД. – 2002. – № 1. – С. 182-185.
219. Гоулдстейна Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица ; [пер. с англ. В. И. Петрова]. – М. : Мир, 1978. – 656 с.
220. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М. : АН СССР, 1960. – 274 с.
221. Mokrousova O. R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O. R. Mokrousova, A. G Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. Material science and applied chemistry. – 2006. – Series 1. – Part 14. – P. 83-91.
222. Mokrousova O. Natural filling materials for leather processing / O. Mokrousova : Proceeding of International Symposium [«Advanced Materials and Processes for Ecological Manufacturing of Leather»], (Bucharest, Romania, 2 Nov. 2007) // National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. – Bucharest : Performatica, 2007. – P. 102-109.
223. Mokrousova O. R. The influence of mineral filler on the collagen structure formation / O. R. Mokrousova : Programme and proceeding of Baltic Polymer Symposium 2008, (Otepää, Estonia, 13-16 May, 2008) // Tallinn University of Technology. – Tallinn, 2008. – P. 45.
224. Мокроусова О. Р. Оптимизация процесса наполнения кож высокодисперсными минералами / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович : Материалы V международной научно-практической конференции [«Кожа и мех в XXI веке. Технология, качество, экология, образование»], (Байкал, Россия, 14-18 сентября 2009) // Восточно-Сибирский государственный университет. – Улан-Удэ : Издательство ВСГТУ, 2009. – С. 109-112.
225. Mokrousova O.R. The used of naturals minerals as filler cum retanning agent / O. Mokrousova : Proceedings of III International Scientific Conference [«Light Industry–Fibrous materials»], (Radom, 17–18 November 2005) / Technical University of Radom. – Radom, 2005. – P. 174 180.
226. Mokrousova O. The use Na-montmorillonite as filling agent in leather manufacturing / O. Mokrousova : Programme and book of abstract of Baltic Polymer Symposium. – 2007 (Druskininkai, Lithuania, 19-21 September, 2007) // Kaunas University of Technology. – Druskininkai, 2007. – P. 121.
227. Мокроусова Е. Р. Экологизация кожевенного производства путем использования природных высокодисперсных минералов / Е. Р. Мокроусова, О. В. Ковтуненко // Межвузовская научно-практическая конференция [«Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности»], (Москва, 23-25 апреля 2008). – МГУДТ. – М. : МГУДТ, 2008. – С. 50-54.
228. Вивчення органічних речовин поверхневих вод і їх взаємодії з іонами металів / Г. М. Варшал, І. Я. Кошчєєва, І. С. Сироткина [та ін.] // Геохімія. – 1979. – № 4. – С. 598-607.
229. Greenland D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clays / D. J. Greenland // Soil. Sci. – 1971. – Vol. 111. – № 1. – P. 34-41.

230. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts / R. S. Cameron, B. K. Thornton, R. S. Swift, A. M. Posner // *J. Soil. Sci.* – 1972. – Vol. 23, № 3. – P. 398-408.
231. Пат. 39928 Україна, МПК С14С9/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г. ; заявник та патентовласник Київський національний ун-т технологій та дизайну. – № u200804437 ; заявл. 08.04.2008 ; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.
232. Мокроусова О. Р. Технологічні особливості застосування ОМС у рідинному оздобленні шкір / О. Р. Мокроусова // *Вісник КНУТД.* – 2009. – № 1. – С. 34-40.
233. Моисеева Ю. Б. Алюмосиликаты как эмульгаторы / Ю. Б. Моисеева, В. М. Кнатько, А. А. Абрамзон // *Коллоидный журнал.* – 1974. – № 6. – С. 1091-1094.
234. Таубман А. Б. О механизме эмульгирующего действия твердых эмульгаторов / А. Б. Таубман, А. Ф. Корецкий // *Доклады АН СССР.* – 1958. – Т. 120, № 1. – С. 126-129.
235. Таубман А. Б. О роли структурно-механического фактора в устойчивости эмульсий / А. Б. Таубман, А. Ф. Корецкий // *Коллоидный журнал.* 1958. – № 5. – С. 676-681.
236. Пат. 23194 Україна, МПК С14С9/00. Склад для обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М.; заявник та патентовласник Київський національний університету технологій та дизайну. – № u200613912 ; заявл. 27.12.2007 ; опубл. 10.05.2007, Бюл. № 6.
237. Мокроусова О. Р. Високодисперсні мінерали як емульгатори природних жирів та олій в емульсійному жируванні шкір / О. Р. Мокроусова, К. Смаховські // *Вісник Хмельницького національного університету.* – 2008. – № 6. – С. 172-176.
238. Mokrousova O. R. The modification of natural fats and oils by mineral dispersion in the fatliquoring of leather / O. R. Mokrousova : Proceedings of IV International Scientific Conference [«Light Industry–Management and Organization of Production, Materials Science, Technology and Designing»], (Radom, 22–23 November 2007) / Kazimier Pulanski technical University of Radom. – Radom : Politechnika Radomska, 2007. – P. 87–92.
239. Mokrousova O. Modified natural materials in fatliquoring of leather / O. Mokrousova, K. Smiechowski // *ICAMS-2008.* – Romania. – 2008. – P. 282–286.
240. Мокроусова О. Р. Використання твердих емульгаторів для стабілізації жирувальних емульсій при виробництві шкір / О. Р. Мокроусова : тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції [«XXI століття: Наука. Технологія. Освіта»], (Мукачево, 31 травня–1 червня, 2007 р.) / М-во освіти і науки України, Мукачівський технологічний інститут. – Мукачево, 2007. – С. 40–41.
241. Кутателадзе И. Г. Применение асканской глины в медицине / И. Г. Кутателадзе // *Бентонитовые глины Грузии.* Тбилиси, 1953. – С. 89-100.
242. Халифаев Д. Р. Создание лекарственных форм на основе бентонитовых глин и эфирных масел : автореф. дис. на соискание учен. степени доктора фарм. наук : спец. 15.00.01 «Технология лекарств и организация фармацевтического дела» / Д. Р. Халифаев . – Душанбе, 2004. – 35 с.
243. Мокроусова О. Р. Оптимізація жирувально-наповнювальної композиції для шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // *Вісник КНУТД.* – 2010. – № 3 (53). – С. 76-83.

244. Мокроусова О. Р. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей шкір / О. Р. Мокроусова, О. В. Ковтуненко, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2008. – Спец. випуск № 5. – С. 212-217.
245. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгинидзе. – М. : Наука, 1976. – 390 с.
246. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1985. – 328 с.
247. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальної ділянки процесу зоління / В. І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2007. – № 1. – С. 37-39.
248. Статюха Г. А. Система автоматического планирования и обработки экспериментов на СМ ЭВМ / Г. А. Статюха, А. В. Брус, Е. М. Земляк // САПР и АСУ ТП в химической промышленности. – Черкассы. – 1987. – 98 с.
249. Плаван В. П. Застосування методів математичного моделювання та оптимізації для дослідження процесу дублення шкір / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 6. – С 134-139.
250. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологи кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 413, [1] с.
251. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : 2 вид., перероб. і доп. : навч. посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2006. – 338, [2] с.
252. Пат. 38472 Україна, МПК С14С9/00. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини та виробів з них / [Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І.]; заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну. – № u200810214 ; заявл. 08.08.2008 ; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1.
253. Пат. 33010 Україна, МПК С14С9/00. Спосіб жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г. ; заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну. – № u200800949 ; заявл. 28.01.2008 ; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11.
254. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку промисловості України на період до 2017 року». – Режим доступу : [zakon.rada.gov.ua/laws/show/947-2008-p](http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/947-2008-p)
255. Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року». – Режим доступу : [zakon.rada.gov.ua/go/2818-17-](http://zakon.rada.gov.ua/go/2818-17-)
256. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року». – Режим доступу : [zakon.rada.gov.ua/go/4836-17-](http://zakon.rada.gov.ua/go/4836-17-)
257. Першочергові заходи щодо поліпшення роботи підприємств легкої промисловості. Прийняті Мінпромполітики і затверджені розпорядженням Кабінету Міністрів України від 01.10.02. за № 565-р.
258. Ліщук В. І. Менеджмент конкурентоспроможності шкіряного виробництва : монографія / Ліщук Віктор Іванович. – К. : Фенікс, 2005. – 128, [4] с.
259. Черваньов Д. М. Менеджмент інноваційно-інвестиційного розвитку підприємств України / Черваньов Д. М., Нейкова Л. І. – К. : Знання, КОО, 1999. – 514 с.

260. Нестерова Р. В. Развитие конкурентоспособности фирмы как результат эффективного использования потенциала / Р. В. Нестерова, Н. М. Барченко // Маркетинг. – 2001. – № 1. – С. 8-10.
261. Прокопов С. В. Организационно-технологические альтернативы межотраслевой интеграции предприятий кожевенной промышленности / С. В. Прокопов. – К. : Ин-т економіки НАН України, 1998. – 145 с.
262. Сакс Д. Что такое конкурентоспособность в условиях глобализации / Сакс Д. // День. – 3.11.2001. – № 201. – С. 4-5.
263. Прокопов С. В. Удосконалення організації первинної переробки шкіряної сировини / С. В. Прокопов // Легка промисловість. – 1994. – № 3. – С. 51-54.
264. Грищенко І. М. Методологія маркетингу, структури асортименту та конкурентоздатності виробів зі шкіри / Грищенко І. М., Гаркавенко С. С. // Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – С. 256-294.
265. Сертифікація систем якості та продукції в легкій промисловості / [М. П. Березненко, Н. Г. Савчук, С. М. Березненко, В. І. Ліщук., Н. М. Сологуб]. – К. : Логос, 1996. – 232 с.
266. Тарасенко І. О. Комплексна оцінка якості шкіри як складова конкурентоспроможності / І. О. Тарасенко, А. Г. Данилкович // Вісник Державної академії легкої промисловості України. – 2000. – № 3. – С. 110-114.
267. Литвак Б. Качество стратегического управления / Б. Литвак // Антикризисный менеджмент. – 2004. – № 1. – С. 6-9.
268. Томпсон А. А. Стратегический менеджмент / А. А. Томпсон, А. Д. Стрикленд. – М. : Банки и биржи ; ЮНИТИ, 1998. – 247 с.
269. Котлер Ф. Маркетинг менеджмент / Ф. Котлер ; пер. с англ. ; под ред. О. А. Третьяк, Л. Л. Волковой, Ю. Н. Кантуревского. – С.-П. : Питер, 1999. – 896 с.
270. Майкл Е. Портер. Стратегія конкуренції / Майкл Е. Портер ; пер. з англ. А. Олійник, Р. Скільський. – К. : Основи 1997. – 390, [2] с.
271. Менеджмент організацій / Л. І. Федулова, І. В. Сокирник, В. В. Стадник [та ін.] ; заг. ред. Л. І. Федулової. – К. : Лібра, 2003. – 445 с.
272. Дэвид Аакер. Стратегическое рыночное управление : седьмое издание / Дэвид Аакер ; пер. с англ. под ред. С. Г. Божук. – СПб. : Питер, 2007. – 495, [1] с.
273. Кобиляцький Л. С. Управління конкурентоспроможністю : навчальний посібник / Л. С. Кобиляцький. – К. : Зовнішня торгівля, 2003. – 304 с.
274. Гаркавенко С. С. Маркетинг : підручник / С. С. Гаркавенко. – 7 вид. – К. : Лібра, 2010. – 720 с.
275. Тренев Н. П. Стратегическое управление / Н. П. Тренев. – М. : ПРИОР, 2000. – 288 с.
276. Активізація інноваційної діяльності підприємств на регіональному рівні шляхом формування кластерної моделі організації виробництва / [за ред. О. І. Волкова та Ю. В. Гончарова] // Легка промисловість України : стан, проблеми, перспективи економічного розвитку. – К. : Тов. «Знання» України, 2009. – С. 267-286].
277. Люкшинов А. Н. Стратегический менеджмент на предприятиях АПК / А. Н. Люкшинов. – М. : Колос, 1999. – 367 с.
278. Стратегія економічного і соціального розвитку України (2004-2015 роки) «Шляхом європейської інтеграції» / А. С. Гальчинський, В. М. Геєць [та ін.] ;

- Нац. ін-т стратег. дослідж., Ін-т екон. прогнозування НАН України, М-во економіки та з питань європ. інтегр. України. – К. : ІВЦ Держкомстату України, 2004. – 416 с.
279. Ліщук В. І. Екологічні аспекти зневолошування-зоління шкіряної сировини / В.І. Ліщук // Вісник ХНУ. – 2005. – № 5, Ч 1, Т 2. – С. 103-106.
280. Указ Президента України «Про національну раду з питань науки, інновацій та сталого розвитку» № 664/2009 від 21.08.2009 [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://news.vurist-online.com/laws/6275/>
281. Згуровський М. Україна в глобальних вимірах сталого розвитку [Електронний ресурс] / М. Згуровський // Дзеркало тижня. – 20-26 травня 2006 р. – № 19. – Режим доступу : <http://www.dt.ua>
282. Глазовский Н. Ф. Цели, возможности и механизмы устойчивого развития на разных уровнях природно-социальных систем. Переход к устойчивому развитию : глобальный, региональный и локальный уровни. Зарубежный опыт и проблемы России / Н. Ф. Глазовский. – М. : КМК, 2002. – 255 с.
283. Глобальные трансформации и стратегии развития / [Белорус О. Г., Лукьяненко Д. Г., Гончаренко О. М. и др.] ; под ред. О. Г. Белорус. – К. : НАН Украина ; Ин-т мировой экономики и международных отношений, 2000. – 422 с.
284. Федотов А. П. Реальный мир: динамика, пределы, реконструкция // Зеленый мир. – 2003. – № 5-6. – С. 214.
285. Реструктуризація промисловості в умовах інноваційно-інвестиційного розвитку економіки : монографія / за ре. О. А. Кириченка, М. П. Денисенка. – К. : ТОВ «Дорадо-друк», 2009. – 719 с.
286. Тарасенко І. О. Сталий розвиток підприємств легкої промисловості : теорія, методологія, практика : монографія / І. О. Тарасенко. – К. : КНУТД, 2010. – 389, [1] с.
287. Трегобчук В. Концепція сталого розвитку для України // Вісник Національної академії наук України. – 2002. – № 2. – С. 31-40.
288. Закон України «Про Концепцію переходу України до сталого розвитку» № 5749 від 02.09.2004 [Електронний ресурс] / Режим доступу : [www.mns.gov.ua/laws/nuclear/92/htm](http://www.mns.gov.ua/laws/nuclear/92/htm)
289. Международный стандарт «Социальная ответственность 8000». – К. : Украинская ассоциация качества, 2002. – 10 с.
290. Стандарт верификации отчётов АА 1000 [Електронний ресурс] / Режим доступу : [www.ksovok.com/doc/aa1000s.doc](http://www.ksovok.com/doc/aa1000s.doc)
291. Шапочка Е. Стратегии социальной ответственности в маркетинге компаний [Електронний ресурс] / Е. Шапочка ; режим доступу : [www.iteam.ru](http://www.iteam.ru)
292. ПРООН Беларусь [Електронний ресурс] / Режим доступу : [www.un.by](http://www.un.by)
293. Посібник із КСВ. Базова інформація з корпоративної соціальної відповідальності / Лазаренко О., Колиско Р. [та ін.]. – к. : Енергія, 2008. – 96 с.
294. Kendall M. G. Rank Correlation Methods. N.-Y. : Hafner Publ. Go., 1995. – 196 p.
295. Стадник В. В. Стратегічне управління інноваційним розвитком підприємства : навчальний посібник / Стадник В. В., Йохна М. А. – Хмельницький : ХНУ, 2011. – 327, [1] с.
296. Стадник В. В. Чинники і умови реалізації суб'єктами малого бізнесу стратегії інноваційного розвитку / В. В. Стадник // Регіональна економіка. – 2006. – № 3. – С. 58-65.

297. Данилкович А. Г. Економіко-екологічна ефективність інноваційних технологій шкіряно-взуттєвого виробництва / Данилкович А. Г., О. М. Алимов // Ефективність організаційно-економічного механізму інноваційного розвитку вищої освіти України ; Вісник КНУТД. – 2012. – № 4. – 269-271.
298. Грищенко І. М. Економіко-екологічні аспекти розвитку сучасного шкіряного виробництва / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. О. Волошенко // Изв. ВУЗов. Технологія лёгкої промисловості. – 2013. – № 3.
299. Шершньова З. Є. Стратегічне управління : підручник / З. Є. Шершньова.– 2-е вид., перероб. і доп.– К. : КНЕУ, 2004.– 699, [2] с.
300. Михайлова Е. А. Основы бенчмаркинга / Е. А. Михайлова // Менеджмент в России и за рубежом. – 2001. – № 1. – С. 15-17.
301. Нобль Ч. Реализация маркетинговой стратегии : Разработка и проверка теории управления / Нобль Ч., Моква М. // Маркетинг и маркетинговые исследования. – 2000. – № 3. – С. 4-16.
302. Фатхутдинов Р. А. Производственный менеджмент : учебник, 2-е изд. / Р. А. Фатхутдинов. – М.: ЗАО «Бизнес-школа»; «Интел-Синтез», 2000. – 464 с.
303. Андрушків Б. М. Основи менеджменту / Б. М. Андрушків, О. Є. Кузьмін ; під ред. Є. В. Мних. – Львів : Світ, 1995. – 293 с.
304. Ансофф И. Стратегическое управление / И. Ансофф ; пер. с англ. – М. : Экономика, 1989. – 519 с.
305. Герчикова И. Н. Международное коммерческое дело / И. Н. Герчикова. – М. : Банки и биржи ; ЮНИТИ, 1996. – 501 с.
306. Летяги В. Стратегический менеджмент: Практические аспекты / В. Летяги // Персонал. – 2001. – № 10. – С. 74-77.
307. Люкшинов А. Н. Стратегічний менеджмент / А. Н. Люкшинов . – М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2000. – 375 с.
308. Управление организацией : учебник / под. ред. А. Г. Поршнева, Н. А. Соломатина : 2-е изд., перераб. и доп. – М. : ИНФРА, 1999. – 669 с.
309. Фатхутдинов Р. А. Конкурентоспособность : Экономика, стратегия, управление / Р. А. Фатхутдинов. – М. : ИНФРА-М. – 2000. – 312 с.
310. Формування методичних положень еколого-орієнтованого розвитку підприємств легкої промисловості / [за ред. О. І. Волкова та Ю. В. Гончарова] // Легка промисловість України : стан, проблеми, перспективи економічного розвитку. – К. : Тов. «Знання» України, 2009. – С. 66-78.
311. Цимбалюк С. Я. Методологія та методика еколого-економічної оцінки впливу хімічної та нафтохімічної промисловості на навколишнє середовище (на прикладі Київського регіону) : автореф. дис. ... канд. екон. Наук за спеціальністю 08.08.01 / Цимбалюк С. Я. ; МОН України ; НАН України, Рада по вивченню продуктивних сил України. К. : 2000 // <http://www.lib/ua-ru.net>
312. Загвойська Л. Д. Економічний аналіз інвестиційних проектів : навч. посіб. / Л. Д. Загвойська, Т. Є. Масенко, М. М. Якуба ; гол. ред. Р. Коник, ред. С. Нечай. – Львів : Афіша, 2006. – 320 с.
313. Витрати на охорону навколишнього природного середовища та екологічні платежі у 2007 році. Статистичний бюлетень / Відп. за вип. Прокопенко О. М. – К. : Державний комітет статистики України, 2008. – 31 с.
314. Санаєв В. Г. Сталий розвиток і економіка природокористування / В. Г. Санаєв, В. Я. Шевчук. – К. : Геопринт, 2004. – 214 с.

315. Карпіщенко Т. О. Економічний механізм інновацій екологічної спрямованості : Автореф. дис... канд. екон. наук за спеціальністю 08.08.01 / Карпіщенко Т. О. ; МОН України ; Сумський держаний ун-т. – Суми, 2000 // <http://www.lib/ua-ru.net>
316. Данилкович А. Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі : навчальний посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2010. – 294, [2] с
317. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління / В. І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2007. – № 1. – С. 37-39.
318. Методичні підходи до еколого-економічної оцінки відмочувально-зольних технологій виробництва шкіри / [І. О. Тарасенко, О. О. Стукал, В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович] // Легка промисловість. – 2006. – № 3. – С. 43-45.
319. Лищук В. И. Оценка качества новой технологии отмочно-зольных процессов / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. ТЛП. – 1990. – № 5. – С. 68-71.
320. Kendall M. G. Rank Correlation Methods / Kendall M. G. – N.-Y. : Hafner Publ. Co., 1955. – 196 p.
321. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. 2-е изд. / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. школа. – 1985. – 328 с.

Наукове видання

Іван Михайлович Грищенко, доктор економічних наук  
Данилкович Анатолій Григорович, доктор технічних наук  
Мокроусова Олена Романівна, доктор технічних наук

## **ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ШКІРЯНІ МАТЕРІАЛИ**

Монографія

Комп'ютерна верстка авторів  
Технічний редактор Данилкович А. Г.

Підп. до друку 20.08.2013 р. Формат 60x84 1/16. Папір офс. Гарнітура Times  
Друк офсетний. Умовн. др. арк.15.58. Облік.-вид. арк. 14.78.

Тираж 300. Зам. 13-868. Ціна договірна

---

Віддруковано в друкарні «Видавництво «Фенікс»»

03680, м. Київ, вул. Шутова, 13б, т. 501-93-01

Св-во ДК 271 від 07.12.2000 р.