

А. Г. Данилкович
доктор технічних наук, професор
М. В. Новіков
академік НАН України

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ – СТРАТЕГІЧНИЙ НАПРЯМОК РОЗВИТКУ ЛЕГКОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Енергозбереження і екологічна безпека промислового виробництва основні проблеми, що мають враховуватись при створенні нових ефективних технологій, які по суті визначають сучасний економічний і соціальний стан країни [1-3]. Робота колективу авторів Гаркавенко С. С., Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Касьян Е. Є., Коновал В. П., Плаван В. П., Скиба М. Є., Жигоцький О. Г., Ліщук В. І. «Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів» [4] відповідає цим базовим засадам. До неї залучені результати дослідження останніх років, виконані вченими з Київського національного університету технологій та дизайну, Хмельницького національного університету, Інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, публічного національного товариства «Чинбар». В їх основі лежить досвід досліджень та розробок технологій переробки натуральної шкіряної і хутрової сировини у високоякісні функціональні матеріали. Викладені у роботі технології відмочувально-зальні, дубильні, рідинного і фінішного оздоблення матеріалів та формування виробів охоплюють всі основні стадії переробки колаген-кератинової сировини (рис. 1).

Як відомо процес переробки нестандартної сировини є багатостадійним із використанням великої кількості хімічних реагентів і матеріалів. Вони потрібні для стабільних та тривалих за часом структурних перетворень колагену і кератину. Колоїдно-хімічні і теплофізичні процеси, які відбуваються при взаємодії біополімерів з хімічними реагентами потребують оптимізації та постійного контролю на якість виконання і екологічну безпечність. Для підвищення ефективності оптимізації автори розробили методику математичного планування і аналітичного моделювання всіх основних технологічних процесів переробки натуральної сировини.

На початку переробки шкіряної сировини з використанням розробленої структурно-технологічної моделі шкур тварин [5], отримані при дослідженні їх взаємодії з лужними реагентами, встановлені нові особливості механізмів масообміну в системі сировина–технологічний розчин [6]. Виявлені закономірності дифузії технологічних розчинів реагентів у структуру шкіри і зворотної дифузії глобулярних білків та інших неколагенових компонентів дерми. Встановлений вплив її параметрів на формування якісної волокнистої структури полуфабрикату, пори якої заповнені технологічним розчином. На цій стадії шкіряна сировина звільнюється від волосяного покриву, який утилізується.

На основі оптимізації досліджених масообмінних процесів розроблено низку ресурсозбережних, екологічно орієнтованих відмочувально-зольних технологій обробки

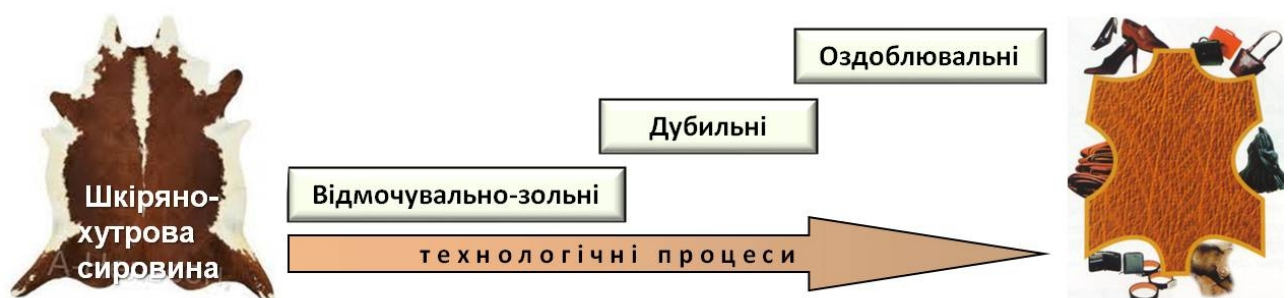


Рис. 1. Загальна схема переробки шкіряної і хутрової сировини у виробу

шкіряної сировини. Зокрема, технологія одностадійного зоління сировини великої рогатої худоби [7, 8] завдяки комплексній оптимізації параметрів процесів підвищується якість напівфабрикату порівняно з раніше застосовуваною технологією. Це забезпечує зменшення витрат хімічних матеріалів у 2,0-2,2 рази, в тому числі екологічно шкідливих до 3,1 рази, води до 2,2 раз, скорочення тривалості обробки у 2,3 рази та забезпечує



Рис. 2. Переваги розроблених технологій зоління

збільшення виходу площі шкіри на 2,4-2,7 %, що при великих об'ємах виробництва суттєво впливає на зниження собівартості продукції.

На рис. 2 наведені характеристики технології двостадійного зневолошування-зоління з утилізацією волосу [9-11]. В ній передбачається використання ферментних, аміних препаратів, терпенової емульсії. Це забезпечує скорочення витрат хімічних матеріалів у 1,9-2,1 рази, екологічно шкідливих матеріалів II класу небезпеки у 3 рази, води у 2,2-2,4 рази, тривалості обробки у 2,1-2,3 рази, споживання електричної енергії у 1,8-2,0 рази, однак при цьому економію сировини досягає 4,7 %. Екологічно більш перспективною виявилась запропонована технологія з використанням терпенової емульсії [11], що не потребує застосування матеріалів II класу небезпеки. Технології двостадійного зневолошування-зоління, які були розроблені авторами та застосовані також дали можливість зменшити вміст екологічно шкідливих продуктів деструкції кератину у відпрацьованих розчинах у 35-38 раз. Реалізація технологій двостадійного зневолошування-зоління з утилізацією волосу стала можливою завдяки реконструкції промислового виробництва підприємства «Чинбар» і впровадженню нових рухомих апаратів спеціальної конструкції. Технологічний контроль і продукція цього виробництва були сертифіковані за міжнародним стандартом ISO 9001:2008 «Системи управління якістю. Вимоги» і ДСТУ ISO 14001:2006 «Системи екологічного керування», що забезпечило підвищення конкурентноздатності продукції на внутрішньому і зовнішньому ринках.

В процесі хімічного структурування і стабілізації дерми напівфабрикату відбувається дифузія молекул структуруючих агентів – дубильних речовин у міжмікрофібрилярні й міжмакромолекулярні проміжки колагену дерми з частковим заміщенням технологічного розчину за їх взаємодії з функціональними групами поліпептидних ланцюгів. Вивчення особливостей взаємодії хімічних реагентів органічної і неорганічної природи з колагеном дерми дало можливість встановити загальні закономірності процесу хромового і комбінованого дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату. Проведені дослідження дозволили встановити механізм перетворення аніонних гідроксосульфатохромових комплексів у катіонну форму. Визначена будова та кількісна оцінка структуруючої активності залежно від технологічних умов обробки.

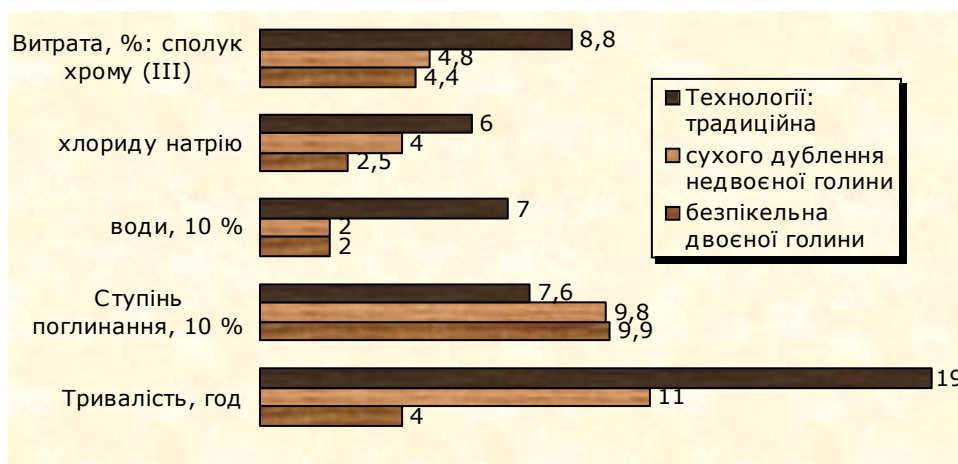


Рис. 3. Переваги розроблених технологій хромового дублення

В результаті проведених досліджень розроблена технологія аніонно-катіонного сухого дублення напівфабрикату товщиною понад 2,8 мм [12], що передбачає використання електролітостійкої емульсії з метою блокування іонізованих карбоксильних груп колагену для забезпечення рівномірної дифузії сполук хрому. Ця технологія дала можливість скоротити витрати хромового дубителя у 1,7-1,9 рази, хлориду натрію у 1,4-1,6 рази, води до 3,5 раз. При цьому ступінь поглинання сполук хрому зріс до 24 %, а їх вміст у відпрацьованих розчинах зменшився у 10-12 раз при скороченні тривалість обробки напівфабрикату у 1,6-1,8 раз.

Розроблена нова технологія безпikельного аніонно-катіонного дублення напівфабрикату товщиною до 2,8 мм [13, 14], що виключає його кислотно-сольову обробку, характеризується скороченням витрат хромового дубителя, хлориду натрію і води відповідно до 2,0; 2,4 і 3,5 раз. За вмістом сполук хрому у відпрацьованих розчинах і тривалістю обробки ця технологія порівняно з попередньою (рис. 3) відзначається зменшеним вмістом сполук хрому у відпрацьованому розчині до 2 раз та скороченням тривалості дублення напівфабрикату до 2,7 раз, що обумовлено, насамперед, зниженням товщини напівфабрикату та особливостями технологічної обробки.

Використання аніонної початкової форми сполук хрому (III) у хутровому виробництві дало можливість розробити інноваційні технології дублення хутрових шкір з виключенням з технологічного циклу обробки проміжних стадій додублювання і оздоблювання перед фарбування напівфабрикату кислотними азобарвниками. Реалізація цих технологій забезпечила скорочення витрат хромового дубителя у 2-3 рази, жирових речовин у 2,0-2,5 рази та збільшення виходу площі на 5,4-6,6 % і значне скороченні тривалості обробки залежно від товщини і виду сировини.

Для розробки технологій виробництва шкірних і хутрових матеріалів спеціального призначення проводились дослідження процесів структурування напівфабрикату з використанням комплексу дубителів органічної і мінеральної природи. В результаті квантово-хімічних досліджень будови структуруючих реагентів [15], їх взаємодії з функціональними групами колагену з врахуванням хімічної архітектури молекул дубителів і особливостей багаторівневої структури колагену дерми розроблені технології комбінованого дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю шкірної тканини хутрових овчин без використання сполук хрому [16]. Зокрема, технологія отримання шкір стійких до старіння [17, 18] з напівфабрикату шкір овець і великої рогатої худоби, що передбачає використання сполук фосфору, алюмінію і танідів, забезпечує формування шкір з підвищеною на 30-40 % стійкістю до лужно-сольових обробок. Отримані матеріали використовуються, зокрема, для виготовлення ортопедичних виробів та відновлення об'єктів історичної і культурної спадщини.

Розроблена технологія дублення хутрових овчин з використанням альдегіду, сполук кремнію, алюмінію і танідів забезпечує виготовлення напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю на 40 °С порівняно з типовою технологією та підвищеною стійкістю до дії лужних реагентів. Такі овчини рекомендовані для виробів медичного призначення, наприклад, підстілок для лежачих хворих. Відсутність сполук хрому у комбінованих технологіях дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату суттєво зменшує вміст екологічно шкідливих речовин у промислових стоках, що спрощує їх очистку і переробку та розширює їх можливість повторного використання.

Отже, розроблені технології дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату характеризуються суттєвим скороченням витрат хімічних матеріалів, особливо екологічно шкідливих, тривалості технологічної обробки і зменшенням енергетичних затрат. Причому для виготовлення виробів широкого вжитку з підвищеними фізико-механічними і споживчими властивостями найбільш перспективними є технології хромового дублення з мінімальною витратою сполук хрому, в той час як для матеріалів спеціального, зокрема медичного призначення, доцільно використовувати технології органічно-мінерального дублення без сполук хрому.

Авторами комплексної роботи запропоновано на фінішних стадіях обробки шкіряного напівфабрикату для запобігання втрати площі матеріалу внаслідок усадочних деформацій проводити спеціальні процеси його наповнення-жирування та нанесення полімерного покриття. Дослідження взаємодії композицій акрилових дисперсій, модифікованих алкілкарбокситанолами [19], і азобарвників, стабілізованих титанілоксаловою кислотою [20], гідрофобізуючих композицій на основі алкенмалеїнатів [21] з колагеном дерми дало можливість встановити закономірності додаткової стабілізації структури матеріалу. Отримані результати стали основою вдосконалення технологій наповнення-фарбування-жирування шкіряного напівфабрикату [22-24]. Такі процеси забезпечують підвищений вихід готової шкіри до 4,7 % та вищу її сортність. При цьому досягається рівномірне забарвлення поверхні матеріалу і зменшення витрат полімерної композиції на 30-40 %.

Оптимізація технології виготовлення гідрофобних хромових шкір [25, 26] забезпечила отримання матеріалів з додатковим комплексом високих санітарно-гігієнічних і теплофізичних характеристик для виготовлення взуття і одягу спеціального призначення придатних для експлуатації в екстремальних умовах.

В процесі розробки технологій оздоблення шкір з полімерним покриттям автори використали синтезовані структурно забарвлені поліуретани і поліакрилоуретани [27]. В результаті проведених досліджень обґрунтована структурна будова поліуретанбарвників, встановлені закономірності їх синтезу, отримані дисперсії і розчини на їх основі та встановлений можливий механізм взаємодії полімерних покриттів з напівфабрикатом дерми.

Процес взаємодії комплексів поліуретанбарвника і поліакрило-уретанбарвника з колагеном шкіряного матеріалу супроводжується утворенням хімічних, хемосорбційних, водневих і фізичних зв'язків за участю карбоксильних і пептидних груп та вуглеводневих радикалів макромолекул біополімеру.

За результатами проведених досліджень розроблені процеси обґрунтовано віднесені до інноваційних технологій оздоблення хромових шкір для верху взуття. Кінцева за процесом технологія лакового оздоблення шкіри [28] з використанням розчинів полімербарвників дозволила суттєво спростити процес формування композиційного покриття на шкірі, зменшити витрати екологічно шкідливих органічних розчинників та отримати лакові шкіри з підвищеною адгезійною міцністю покриття до шкіри на 45-60 % і вищими санітарно-гігієнічними показниками у 1,5-1,7 рази. Запропонована технологія тонкошарового анілінового покриття [29] передбачає використання дисперсій поліуретанбарвників і поліакрилоуретанбарвників. Доведено практично, що отримані матеріали мають підвищені показники адгезійної міцності покриття до сухої і мокрої

шкіри відповідно на 45-50 і 35-42 % та еластичності до 20 %. Технологія багат шарового оздоблення шкіри емульсійним покриттям [30] дала змогу зменшити витрати матеріалів у 1,7-3,6 рази при скороченні тривалості процесу на 25-30 % та отримувати шкіри сучасного асортименту.

Отже, розроблений весь комплекс взаємопов'язаних технологій виготовлення шкіряних матеріалів масового і спеціального призначення характеризується високим рівнем ресурсозбереження та екологічної безпеки і цілком може бути визначений як інноваційний.

Підвищення економіко-екологічного рівня розроблених технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів обумовлено ефективним використанням науково обґрунтованих технологій утилізації і переробки вторинних ресурсів цих виробництв у композиційні матеріали [31]. Ефективність розроблених технологій переробки шкіряної, взуттєвої, шкіргалантерейної обрізі ґрунтується на запропонованій гідродинамічній моделі руйнування волокнистої структури матеріалів за кавітаційним механізмом [32], використанням спеціально сконструйованого технологічного обладнання, оптимізації режимів переробки відходів у матеріали для деталей взуттєвого призначення.

Кількісна оцінка економіко-екологічної ефективності розроблених технологій визначалась комплексними показниками, які включають ресурсоемність технології, клас небезпеки використаних хімічних реагентів, їх вміст у відпрацьованих розчинах та якість отриманих матеріалів. Зокрема, при проведенні відмочувально-зольних процесів за двостадійною універсальною технологією обробки шкіряної сировини, коли використовуються великі об'єми лужних реагентів, у тому числі екологічно шкідливі, комплексні економічний та екологічний показники цієї технології порівняно з раніше існуючою складають відповідно 0,553 і 0,293, тобто інноваційна технологія за економічним і екологічним показниками є ефективнішою у 1,8 і 3,4 рази відповідно. Так, на виготовлення 100 кв. м шкіри хромового дублення для верху взуття з парної сировини великої рогатої худоби витрата гідроксиду кальцію і сульфиду натрію за типовою технологією складає 66 кг, тоді як за інноваційною технологією – 29 кг. Розроблена методика визначення основних показників новітніх технологій може бути використана для розрахунку економіко-екологічної ефективності виробничих процесів легкої та інших галузей промисловості.

Таким чином, висунуті гіпотези і концепції щодо хімічної активності колагену і кератину в процесах їх взаємодії з хімічними реагентами різної природи доведені результатами досліджень кінетики і механізмів модельованих систем біополімер–технологічний розчин при обробці шкіряної і хутрової сировини та встановлені колоїдно-хімічні закономірності процесів на різних стадіях переробки шкур тварин у матеріали. На основі встановлених закономірностей структурних перетворень колагену і формування пористої волокнистої структури колагену дерми та колоїдно-хімічних процесів на різних стадіях переробки шкур тварин розроблені наукові основи технологій виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів і виробів. Розроблено інноваційні ресурсозбережні і екологічно орієнтовані технології відмочувально-зольних, дубильних, наповнювально-жирувальних процесів, рідинного і фінішного оздоблення з використанням багатокритеріальної оптимізації, які забезпечують суттєве скорочення витрат хімічних реагентів, особливо екологічно шкідливих, залишкової їх концентрації у промислових стоках та тривалості технологічних обробок. Отримані за розробленими технологіями шкіряні та хутрові матеріали відзначаються високими фізико-хімічними характеристиками і використовуються для виготовлення виробів масового і спеціального призначення.

За результатами проведених фундаментальних і прикладних досліджень опубліковано 561 наукову роботу і отримано 105 авторських свідоцтв ще в СРСР і нових патентів України, Росії, Японії, Англії, Чехії, з яких 34 упроваджені у промислове виробництво. Розроблені інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових

матеріалів впроваджені на промислових підприємствах України: ПАТ «Чинбар» м. Києва, «ШП «Світанок» м. Львів, ЗАТ «ВОЗКО» м. Вознесенськ Миколаївської області, «Хутрофірма «Тисмениця» Івано-Франківської області, ТОВ «Зенкіс» м. Києва, ПП «Сокольський І. В.» м. Києва, ТОВ «Еліта Стиль» м. Києва, ВАТ «Взутекс» м. Хмельницький, ВАТ «Прогрес» м. Дніпропетровськ, ТОВ «Гулівер» м. Хмельницький, АТ «Міоага» м. Бельц (Молдова) та інших.

При цьому було вироблено 5,29 млрд. кв. дм шкір широкого асортименту, 116,7 млн. кв. дм хутрових шкір з економічним ефектом 193,0 млн. грн. і відвертеним екологічним збитком тільки по підприємствам «Чинбар», «ШП «Світанок» і «Хутрофірма «Тисмениця» за період 2000-2011 рр. становить 161,0 млн. грн. Враховуючи достатньо високий економіко-екологічний рівень розроблених технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів, вони можуть бути рекомендовані для широкого промислового впровадження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 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
2. Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року». – Режим доступу : zakon.rada.gov.ua/go/2818-17
3. 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
4. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.] : монографія. – К. : Фенікс, 2011.
 - Ч. I : Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигицький ; за ред. А. Г. Данилковича. – 437, [3] с.
 - Ч. II : Теоретичні та практичні аспекти створення конкурентоспроможних виробів взуттєвої та шкіргалантерейної галузі / С. С. Гаркавенко, І. М. Грищенко, В. П. Коновал, М. Є. Скиба ; за ред. С. С. Гаркавенко. – 304 с.
5. Ліщук В. І. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкір тварин / В. І. Ліщук, В. В. Костицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – С. 180-185.
6. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Моделювання процесу зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, В. В. Костицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 201-209.
7. А.с. № 1396610. Спосіб обробки кожового сировини / Олейник Н. Н., Пономарев С. Г., Журавський В. А., Ліщук В. І. [и др.] ; заявл. 22.07.86 ; зареєстр. 15.01.88.
8. А.с. № 1583445. Спосіб виробки кож / Олейник Н. Н., Журавський В. А., Ліщук В. І. [и др.] ; заявл. 11.03.88 ; опубл. 07.08.90, Бюл. № 29.
9. Пат. на КМ 11907 Україна. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини / Ліщук В. І., Данилкович А. Г. ; заявл. 07.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
10. Пат. на КМ 12056 Україна. Препарат для обробки шкіряної та хутрової сировини / Ліщук В. І., Бехарський В. І., Данилкович А. Г. ; заявл. 26.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
11. Пат. на КМ 12055 Україна. Спосіб зневолошування шкіряної сировини / Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигицький О. Г. ; заявл. 26.07.05 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
12. Данилкович А. Г. Розробка технології сухого дублення недовоєної голени та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, А. Г. Петрань // Вісник Державної

акад. легкої пром-ті України. – 1999. – № 2. – С. 170-173.

13. Пат. № 36805А Україна. Спосіб дублення хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

14. Пат. № 36806 А Україна. Спосіб обробки хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

15. Plavan V. The Quantum-Chemical Modelling Application for Investigation of Sumac Chemical Structure and Properties / V. Plavan, A. Katashinsky, V. Barsukov // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, (Bucharest, Romania, 16th-18th Sept. 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 107-112.

16. Пат. України на корисну модель № 43603, МПК С 14 С 3/00. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № u200902546 ; заявл. 23.03.2009 ; опубл. 28.08.2009. Бюл. № 16.

17. Пат. № 92259 Україна. МПК⁷ С 14 С 3/00. Спосіб обробки шкіри / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № a200902548 ; заявл. 23.03.2009 ; опубл. 11.10.2010. Бюл. № 19.

18. Пат. на винахід № 97525 Україна. МПК⁷ С14С 1/00, С 14 С 3/00. Спосіб обробки шкіри / Плаван В. П., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. ; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № a200913487 ; заявл. 24.12.2009 ; опубл. 27.02.2012. Бюл. № 4.

19. Kasyan E. E. Modification of polyacrylates with alkylcarboxyethanolamines / E. E. Kasyan, A. G. Danilkovich, A.A. Tsimbalenko // Internacional Polimer Science and Technology – 1988. – Vol. 15. – № 4. – P. 33-34.

20. Взаимодействие анионных азокрасителей с коллагеном в присутствии соединений титана / [Данилкович А. Г., Жигоцкий А. Г., Горбачов А. А., Аверкова В. И.] // Украинский химический журнал. – 1998. – № 11. – С. 40-45.

21. Данилкович А. Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалів / А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 3. – С. 27-29.

22. А.с. № 1307859. Состав для пропитки кожи / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 19.02.85 ; зарегист. 03.01.87.

23. А.с. № 1233485. Состав пропитывающего грунта для кожи / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 06.07.84 ; зарегист. 22.01.86.

24. Пат. № 30967 А Україна. Спосіб фарбування шкір / Данилкович А. Г. ; заявл. 24.06.98 ; опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7.

25. Пат. на КМ № 38472 Україна. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / [Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І.] ; заявл. 08.08.08 ; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.

26. Данилкович А. Г. Оптимизация композиции для гидрофобизации эластичных материалов / А. Г. Данилкович, Н. В. Омельченко, А. М. Шахновский // Вісник ХНУ, 2012, № 1, с. 74-78.

27. Пат. 69804 А Україна. Спосіб отримання забарвленого поліуретану / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. ; заявл. 08.12.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.

28. Пат. на КМ № 6438 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / [Касьян Е. Є., Мостова А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.] ; заявл. 12.08.04 ; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5.

29. Пат. на КМ № 19244 Україна. Спосіб анілінового оброблення натуральної шкіри / [Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.] ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12.

30. Пат. на КМ № 18631 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / Касьян

Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г. ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.

31. Skyba Mykola. The Change of Leather Features under the Influence of ForceFitld / Mykola Skyba // The Eleventh World Congress in Mechanism and Mashine Sciece. – China, Feb. 15, 2004. – P. 376-380.

32. М. Є. Скиба. Обладнання для переробки відходів / М. Є. Скиба. – Хмельницький : [ПП Ковальський], 2004. – 124 с.