

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Н. В. Первая, О. А. Андреева

**ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ ШКІР
ДЛЯ ВЗУТТЯ ЛЮДЕЙ ПОХИЛОГО ВІКУ**

Монографія

Київ
2021

УДК 675.1:685.341.8-053.9

П26

Рецензенти:

В. І. Ліщук – д-р техн. наук, проф., професор кафедри конструювання та технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки;

О. А. Поляков – д-р мед. наук, проф., старший науковий співробітник, завідувач відділу соціальної геронтології, завідувач лабораторії професійно-трудової реабілітації ДУ «Інститут геронтології ім. Д.Ф. Чеботарьова» НАМН України.

Рекомендовано Вченою радою Київського національного
університету технологій та дизайну
(Протокол №4 від 30.11.2021)

Первая Н. В., Андреева О. А.

П26 Технології виробництва натуральних шкір для взуття людей похилого віку: моногр. Київ: КНУТД, 2021. 236 с.

ISBN 978-617-7506-89-7

Монографія містить актуальну інформацію щодо нових розробок у сфері технології виробництва натуральних шкір з покращеними фізико-механічними, теплофізичними, гігієнічними та технологічними властивостями для забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку. Наведені результати дослідження щодо доцільності використання у процесах рідинного оздоблення нових синтетичних матеріалів з метою цілеспрямованого формування структури та властивостей натуральних шкір для верху взуття. Визначено вплив умов виготовлення на фізико-механічні, гігієнічні, теплофізичні та технологічні властивості шкір для означеного взуття. Представлено розроблені ресурсощадні екологічно орієнтовані технології виробництва шкір хромового дублення для верху взуття з покращеними фізико-механічними, теплофізичними, гігієнічними та технологічними властивостями, а також удосконалені конструкції та технології виготовлення взуття для людей похилого віку.

УДК 675.1:685.341.8-053.9

ISBN 978-617-7506-89-7

© Н. В. Первая, О. А. Андреева, 2021
© КНУТД, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ ШКІР ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНО- ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВИМОГ ДО ВЗУТТЯ.....	7
1.1. Стан та перспективи розвитку шкіряно-взуттєвої промисловості.....	7
1.2. Обґрунтування використання для виготовлення взуття шкір різного походження	9
1.3. Сучасні дослідження в галузі рідинного оздоблення натуральних шкір.....	19
1.3.1. Загальне уявлення про рідинне оздоблення шкір	19
1.3.2. Дослідження в галузі технології додублювання- наповнювання – одного з найважливіших процесів рідинного оздоблення шкір.....	21
1.3.2.1. Визначення впливу додублювання-наповнювання на структуру та властивості шкір	21
1.3.2.2. Одержання ефективних реагентів для додублювання- наповнювання шкір	24
1.3.3. Дослідження у напрямку удосконалення процесу жирування.....	32
1.4. Розроблення концептуального підходу формування функціонально експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку.....	38
2. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ	44
2.1. Загальна методологія дослідження	44
2.2. Методи дослідження властивостей матеріалів.....	44
2.2.1. Оцінювання формостійкості шкір.....	48
2.2.2. Визначення теплофізичних властивостей шкір.....	50
2.2.3. Мікроскопічні методи дослідження шкір.....	52
2.2.4. Метод інфрачервоної спектроскопії хімічних матеріалів та колагену після його взаємодії з матеріалами.....	54
2.2.5. Методи планування та обробки результатів експерименту.....	56
2.3. Характеристика застосованих матеріалів для рідинного оздоблення.....	59
3. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІР ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ.....	62
3.1. Визначення можливості використання нових матеріалів для жирування шкіри	62
3.1.1. Визначення властивостей та структури жиру вальних матеріалів	62

3.1.2.	ІЧ-спектроскопія системи «колаген-хімічний матеріал» в присутності жирувальних матеріалів	68
3.1.3.	Оцінювання технологічної здатності досліджуваних жирувальних матеріалів	73
3.2.	Наукове обґрунтування та розроблення технології рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з використанням сучасних хімічних матеріалів.....	79
3.2.1.	Визначення структури та властивостей сучасних матеріалів для нейтралізації та додублювання-наповнювання.....	80
3.2.2.	ІЧ-спектроскопія системи «колаген-хімічний матеріал» в присутності синтетичних матеріалів для нейтралізації та додублювання-наповнювання	85
3.2.3.	Вивчення технологічних можливостей досліджуваних синтетичних матеріалів під час нейтралізації та додублювання-наповнювання.....	90
3.2.4.	Оптимізація процесів рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з використанням обраних хімічних матеріалів	94
3.2.5.	Розроблення технології рідинного оздоблення шкіри для верху взуття з використанням визначених хімічних матеріалів	100
4.	РОЗРОБЛЕННЯ УНІФІКОВАНОЇ РЕСУРСООЩАДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРИ КРАСТ	110
4.1.	Обґрунтування доцільності створення уніфікованої технології виробництва Кросту з використанням синтетичних полімерних матеріалів.....	110
4.2.	Уніфікована ресурсоощадна технологія виробництва Кросту з використанням синтетичних полімерних матеріалів – похідних ненасичених карбованих кислот.....	116
5.	ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ, ТЕПЛОФІЗИЧНИХ, ГІГІЄНИЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ, ВИГОТОВЛЕНИХ ЗА РІЗНИХ УМОВ	121
5.1.	Визначення технологічних властивостей шкір.....	121
5.1.1.	Оцінювання рівномірності розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри.....	122
5.1.2.	Оцінювання формостійкості шкіри	128
5.1.3.	Визначення впливу умов формування заготовки верху взуття на формостійкість.....	135
5.2.	Визначення теплофізичних властивостей шкір.....	141
5.2.1.	Оцінювання теплофізичних властивостей шкір, одержаних за різних методів дублення	143
5.2.2.	Оцінювання теплофізичних властивостей шкір,	

одержаних за різних умов рідинного оздоблення	152
6. РОЗРОБКА ВЗУТТЯ ТА ВЗУТТЄВИХ ВИРОБІВ ДЛЯ ЛЮДЕЙ ПОХИЛОГО ВІКУ З ВИГОТОВЛЕНИХ ЗА НОВИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ ШКІР.....	162
6.1. Розроблення конструкції та удосконалення технології виготовлення взуття для людей похилого віку.....	162
6.2. Розроблення конструкцій та удосконалення технологій виготовлення взуттєвих виробів для покращення кровообігу нижніх кінцівок людей похилого віку.....	182
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	192
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	195
ДОДАТОК А	217
ДОДАТОК Б.....	218
ДОДАТОК В.....	219
ДОДАТОК Г.....	224
ДОДАТОК Д.....	229
ДОДАТОК Е.....	232

ВСТУП

Сучасний стан розвитку шкіряно-взуттєвої промисловості вимагає розроблення нових та удосконалення існуючих технологій з метою раціонального використання сировинних ресурсів, розширення асортименту та підвищення якості товарів. В умовах ринкових відносин суттєво зростає роль комплексних рішень, що забезпечують високий рівень якості товарів, тому посилюється актуальність досліджень, спрямованих на забезпечення конкурентоспроможності продукції вже на етапі проектно-технологічних робіт.

В Україні майже 21 % від загальної кількості населення припадає на людей віком понад 60 років і вже до середини XXI століття очікується підвищення цього показника до 38 %. Оскільки з віком фізіологія людини набуває небажаних змін, які виявляються у погіршенні кровообігу, теплообміну та біомеханіки руху стопи, виникає нагальна потреба у взутті для людей похилого віку, яке за своїми властивостями та характеристиками застосованих матеріалів відповідає всім функціонально-експлуатаційним вимогам та сподіванням споживача.

Дослідженнями із цілеспрямованого формування структури та споживчих властивостей взуттєвих шкіряних матеріалів на різних етапах виробництва займалось багато вітчизняних та зарубіжних науковців: Михайлов О. М., Котов М. П., Шкаранда І. Т., Журавський В. А., Страхов І. П., Зурабян К. М., Метьолкін О. І., Коновал В. П., Ліщук В. І., Горбачов А. А., Олійник М. М., Чурсін В. І., Данилкович А. Г., Касьян Е. Є., Андрєєва О. А., Мокроусова О. Р., Плаван В. П., Козарь О. П., Manich A., Sathish M., Ballús O., Palop R. та деякі інші. Аналіз їх праць показав можливість створення взуття із заданими властивостями за рахунок використання нових інноваційних матеріалів, смарт-технологій та персоналізованого (індивідуального) підходу до виготовлення виробів.

Таким чином, актуальною проблемою є підвищення якості взуття для людей похилого віку за рахунок використання матеріалів з покращеними функціонально-експлуатаційними характеристиками. На підставі сучасних уявлень про закономірності формування властивостей взуттєвих матеріалів та готового взуття визначена наукова проблема, що полягає у розробленні наукових основ технології виробництва натуральних шкір з покращеними фізико-механічними, теплофізичними та гігієнічними властивостями для забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку.

Узагальнений огляд сучасних досліджень щодо подальшого розвитку науково-практичних основ технологій виробництва натуральних шкір та взуття певного призначення дав підставу сформулювати гіпотезу обґрунтованого формування властивостей шкір для взуття на різних етапах їх життєвого циклу. Для перевірки та підтвердження гіпотези в науковій роботі застосовано підходи, що базуються на загальних засадах і сучасних здобутках з теорії і практики шкіряно-взуттєвого виробництва, а також фізико-хімії колагену як основної складової натуральних шкір та виготовленого з них взуття.

1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ ШКІР ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНО-ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВИМОГ ДО ВЗУТТЯ

1.1. Стан та перспективи розвитку шкіряно-взуттєвої промисловості

Однією із сфер національної економіки є легка промисловість, що здатна забезпечити значну частину внутрішнього ринку якісною продукцією, населення – робочими місцями, а державний бюджет – збільшенням надходжень. Продукція легкої промисловості має стійкий попит у багатьох галузях економіки. Пріоритет у споживанні галузевих товарів належить населенню (одяг, взуття, тканини, трикотажні, хутрові і шкіряні вироби, посуд, іграшки, текстильна і сувенірна продукція). Найважливішою підгалуззю легкої промисловості після текстильної є шкіряно-взуттєва промисловість, 23 % працівників якої зайняті у виробництві шкіри та взуття [1].

Традиційно основною сировиною шкіряно-взуттєвої промисловості вважається природна сировина тваринного походження у вигляді шкірного покриву свійських, диких і морських тварин, рептилій, птахів або риб, що за своїми товарними властивостями придатна для виготовлення натуральної шкіри і готових шкіряних виробів [2]. Проте, широке використання нових синтетичних матеріалів (штучної шкіри, гуми), парусини, вовни (для валяного взуття), тканин суттєво збагачує і доповнює сировинну базу взуттєвого виробництва. Зі шкіри виготовляють одяг, шорно-сідельні та галантерейні вироби, деталі для текстильних машин і т.і. Підприємства виробляють жорсткі і шкіряні товари, взуття з натуральної і штучної шкіри. Шкіряна промисловість – стара галузь виробництва в Україні. Шкіряні підприємства розміщені у Баришівці, Бердичеві, Василькові, Вознесенську, Києві, Львові, Миколаєві, Одесі, Харкові. Штучну шкіру виготовляють у Запоріжжі, Києві, Луцьку, Тернополі; шкірзамінники – в Одесі. Сучасна взуттєва промисловість України перетворена на велику механізовану галузь. Старі взуттєві фабрики у Бахмуті, Дніпрі, Києві, Миколаєві, Харкові, Херсоні реконструйовано; у Василькові, Запоріжжі, Києві, Луганську, Львові, Мукачеві, Одесі збудовано нові підприємства. Усього в країні діє 16 шкіряних та 1500 взуттєвих підприємств. Найбільші шкіряні об'єднання – у Вознесенську, Києві, Львові та Харкові [3, 4].

Для подальшого розвитку шкіряного виробництва важливо удосконалювати діючі та створювати нові технології, освоювати матеріали з поліпшеними технологічними та експлуатаційними властивостями, механізувати та автоматизувати виробничий процес. Модернізація шкіряного виробництва здійснюється за рахунок застосування нових хімічних препаратів і вдосконалення існуючих технологій. Ситуація, що

склалася на ринку шкір, а саме жорстка конкуренція між основними виробниками шкір в Європі та підприємствами України, вимагає від останніх постійного оновлення та розширення асортименту, що сприяє успішному збуту продукції. Це завдання реалізується практично на всіх стадіях виробництва – від процесу відмочування сировини до заключного оздоблення шкір. При цьому визначальним є питання виробництва шкір із заданими властивостями, що дає змогу задовольнити попит найвибагливішого споживача. Це уможлиблюється за рахунок розроблення нових та вдосконалення існуючих технологій [5].

Позитивні та негативні аспекти змін у взуттєвому виробництві за період з 1986 по 2010 р. розглянуто у дослідженні [6]. Автори зазначають, що головним економічним показником окремих підприємств та галузі в цілому за радянських часів був план, проте, якість готової продукції була невисокою, а відповідність модним тенденціям слабкою. Випадки випуску неходових, малопривабливих товарів, частина яких залишалась на складах, призводили до марнотратства праці та сировинно-матеріальних ресурсів. Разом з тим, тодішнє взуття не завдавало шкоди здоров'ю споживачів, оскільки виготовлялося з натуральних та екологічно безпечних матеріалів, колодки відповідали параметрам стопи, що особливо важливо для дитячого взуття. За чверть століття ситуація у галузі кардинально змінилася. Маленькі фабрики зникли, великі суттєво знизили випуск продукції. Основна частка в обсязі роздрібного продажу взуття стала припадати на імпорт. Взуття імпортного виробництва на ринку стало більше, а вітчизняного – менше [6].

До позитивних моментів сьогоденного ринку взуття можна віднести цінову та матеріальну доступність цих виробів; різноманітність моделей на будь-який смак; можливість придбання взуття широкого асортименту: ортопедичного, спортивного, утепленого, літнього, для танців і т.і. Основними недоліками сучасного взуття є невідповідність параметрів стопи та гомілки параметрам внутрішньої форми взуття через різницю в антропометричних параметрах нижніх кінцівок іноземців від параметрів нашого населення, а також виготовлення взуття на імпортних колодках, розміри яких не відповідають вітчизняним стандартам; використання низькоякісних матеріалів для верхніх, нижніх та проміжних деталей, низькоякісних клеїв та фурнітури для здешевлення продукції; маленький вибір анатомічно правильного взуття, особливо для людей похилого віку та підлітків. Отже, як і чверть віка тому, вітчизняна взуттєва промисловість ще недостатньо задовольняє попит населення і питання створення якісного, красивого, зручного та нешкідливого для здоров'я людини взуття є надзвичайно актуальним [6].

В умовах ринкових відносин суттєво зростає роль комплексних рішень, що забезпечують високий рівень якості товарів, тому посилюється актуальність досліджень, спрямованих на забезпечення конкурентоспроможності продукції вже на етапі проектно-технологічних

робіт [7-8]. Сучасний стан розвитку шкіряно-взуттєвої промисловості вимагає розроблення нових та удосконалення існуючих технологій з метою розширення асортименту, підвищення якості товарів та раціонального використання сировинних ресурсів. Дослідження з даної проблематики проводяться вченими у кількох напрямках [9]: розроблення матеріалів верху, низу, конструкції і технології виготовлення взуття. Такий комплексний підхід дає змогу сформувати найбільш оптимальні властивості взуття в залежності від його призначення. Особлива увага надається формуванню властивостей взуття з підвищеним захистом від агресивних середовищ та механічних пошкоджень, з термо- і гідрофобними властивостями [10]. При цьому найбільш раціональним підходом до створення взуття з урахуванням максимально можливих впливів є розроблення технологій з обґрунтованим вибором матеріалів для його виготовлення.

1.2. Обґрунтування використання для виготовлення взуття шкір різного походження

Найкращим матеріалом деталей верху взуття традиційно вважається добре вичинена натуральна шкіра, яка забезпечує комфортність та високу надійність виробу під час експлуатації. Проте, дефіцит та висока вартість вихідної біогенної сировини породжують відповідний дефіцит і значну собівартість одержаних шкіряних товарів. Сьогодні у світовій практиці для виготовлення верху взуття поряд з натуральною шкірою широко використовуються і штучні шкіри. Нижче наведено результати дослідження доцільності використання взуттєвих шкір різного походження.

В умовах різкого підвищення вимог до якості взуття з певними, прогнозованими властивостями, можливостей його сертифікації та стрімкого розвитку конкуренції особливого значення набуває осмислений підхід до виготовлення цього важливого виду продукції. Забезпечення ергономічності взуття є комплексним завданням, яке вирішується на всіх етапах його виготовлення та починається з проектування колодок або їх підбору, вибору пакету матеріалів на деталі низу і верху взуття [11].

Сучасне виробництво взуття пов'язано з використанням полімерних матеріалів натурального, штучного та синтетичного походження, а також їх комбінації [12-18].

Одним з кращих матеріалів для взуття традиційно вважається виготовлена зі шкур тварин натуральна шкіра, особливості структури та властивості якої визначають високу якість одержаних виробів. Найбільш вживаними у виробництві взуття є шкіри хромового методу дублення різноманітного асортименту, вони володіють високими показниками гігієнічних властивостей, красивим зовнішнім виглядом, формостійкістю, м'якістю, стійкістю до атмосферних впливів і зносу [12]. Так, наприклад, шкіра для верху взуття витримує 4-5 млн згинів і при цьому не ламається.

Така висока міцність на згин пояснюється характером та способом укладання в структурі дерми волокон колагену, який є полімером біологічного походження. Існуючі між окремими структурними елементами дерми проміжки, так звані пори, обумовлюють високу проникність для повітря та парів води, гарні теплофізичні властивості шкіри, що позитивно впливає на гігієнічні властивості взуття. Завдяки своїм пружно-пластичним властивостям натуральна шкіра добре формується, що, у свою чергу, забезпечує гарне облягання матеріалом взуттєвої колодки без утворення складок та зморшок.

Підвищити якість взуттєвих виробів можна за рахунок покращення формостійкості, гігієнічних та естетичних властивостей. Для цього шкіряні матеріали або виготовлені з них деталі верху взуття піддають різноманітному впливу, наприклад, джерела плазми ВЧ-розряду зниженого тиску [19]. Впливати на формування певних властивостей шкіряних матеріалів також можливо при їх виробництві за рахунок використання сучасних хімічних матеріалів, які забезпечують отримання матеріалу з прогнозованими властивостями [20-24].

У якості досліджуваних матеріалів у роботі [25] задіяли шкіряні матеріали природного походження з натуральною лицьовою поверхнею (сировина – шкури великої рогатої худоби /ВРХ/), які знайшли поширення при виготовленні верху взуття спеціального призначення:

- *шкіра гідрофобна «Водограй»* (ТУУ 19.300307856-007:2005) хромового методу дублення; має підвищену гідрофобність (не пропускає вологу протягом не менше 3 годин); застосовується для спеціального військового взуття, взуття спортивного і промислового призначення, а також для мисливців, рибалок, туристів; забезпечує надійний захист і комфорт у будь-яких екстремальних умовах [26];

- *юхта для верху взуття* (ГОСТ 485-82) комбінованого методу дублення; призначена для пошиття військового та робочого взуття [27];

- *шкіра юхтова для верху взуття хромового методу дублення термостійка* (ОСТ 17-317-74); призначена для пошиття військового та професійного взуття [28];

- *шкіра хромового методу дублення для верху взуття* (ДСТУ 2726-94); призначена для виготовлення взуття військовослужбовців [29];

- *шкіра хромового методу дублення для верху взуття військово-службовців* (ГОСТ 28422) [30], яке експлуатується у неагресивних середовищах.

Для обґрунтування доцільності використання натуральних шкір для виготовлення взуття була сформована номенклатура показників їх якості. При цьому були враховані вимоги стандартів щодо відповідності матеріалу певним нормативним документам чи установленим вимогам, а також відповідність матеріалу вимогам споживача. Вибір показників для формування номенклатури показників якості проводили у такій послідовності: визначення стандартизованих обов'язкових і

рекомендованих показників для конкретного виробу та матеріалів для його виготовлення → аналіз того, чи достатньою мірою стандартизовані показники характеризують відповідність властивостей матеріалу споживчим та виробничим вимогам → доповнення номенклатури стандартизованих показників додатковими показниками, які сприяють забезпеченню вірогідного оцінювання відповідності конкретного матеріалу вимогам споживача.

Вибір показників якості проводили з урахуванням призначення та умов використання виробу, аналізу вимог споживачів, задач управління якістю та встановлених вимог до показників якості продукції.

Враховуючи функціонально-споживчі та виробничо-економічні вимоги до взуття спеціального призначення, було виокремлено ряд показників властивостей шкір для верху взуття, які дозволяють об'єктивно обґрунтувати технологічні рішення, що зменшують як ризики відбракування напівфабрикату на всіх стадіях технологічного процесу, так і ресурсо- та енергозатрати при виготовленні виробу необхідної якості. До цих показників віднесли такі показники надійності та довговічності як: межа міцності при розтягу, 10 МПа; напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа; відносне видовження при напруженні 10 МПа, %. Ергономічні вимоги до матеріалів верху взуття забезпечують зручність та комфорт споживача під час експлуатації виробу. Ці вимоги реалізуються через такі показники якості (властивості) матеріалів як паропроникність, мг/(см²·год); водопромокання у динамічних умовах, хв; гігроскопічність, %.

Показники якості натуральних шкір аналізували за стандартними методами випробування взуттєвих матеріалів на стандартному обладнанні [31-34]. Доцільність використання певних матеріалів для виготовлення взуття визначали за допомогою методу багатокритеріальної компромісної оптимізації [31], який під час пошуку оптимального значення технологічних параметрів або показників у тому випадку, коли кількість критеріїв якості, для проведення компромісної оптимізації перевищує два, застосовують у вигляді узагальненої цільової функції $Y_{заг,г}$. Крім того, додатково застосували графічно-числовий метод (метод «багатокутника»), що базується на поєднанні графічного та кількісного способів. Особливістю методу є вибір матеріалу-еталону, який серед порівнюваних матеріалів має найкращі або досить високі показники. Об'єктивність оцінки якості досліджуваного матеріалу забезпечується порівняльним аналізом декількох (у нашому дослідженні шести) показників, які характеризують його найбільш важливі властивості. Для цього у багатокутнику виділяють центр, поділяючи фігуру трикутниками на рівні частини. Кожному катету трикутника відповідає найбільша величина показника якості матеріалу-еталону. Рейтинг порівнюваних об'єктів встановлюють за співвідношенням площі отриманої фігури для кожного об'єкта щодо площі фігури для об'єкта-еталона [35].

Таблиця 1.1

Показники натуральних шкір для верху взуття [25]

Позиція	Вид шкіряного матеріалу	Межа міцності при розтягу, 10 МПа σ_p	Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа, % σ_L	Відносне видовження при напруженні 10 МПа, % L_{10}	Паропроникність, мг/см ² ·год ПП	Водопромокання у динамічних умовах, хв ВП	Гігроскопічність, % Г
1	Шкіра гідрофобна «Водограй»	1,93	1,82	33	4,3	180	18
2	Юхта для верху взуття	1,59	1,44	19	2,5	37	12
4	Шкіра хромового методу дублення для верху взуття	1,50	1,40	27	5,0	30	11
5	Шкіра хромового методу дублення для верху взуття військово-вослужбовців	1,90	1,79	30	5,3	30	20

При порівнянні показників властивостей натуральних шкір для верху взуття (табл. 1.1) за методом багатокритеріальної компромісної оптимізації найменшу величину узагальненої цільової функції ($U_{заг,г} = 0,012$), тобто перше місце у рейтингу, встановлено для шкіри «Водограй», найбільшу величину цього показника ($U_{заг,г} = 0,063$), тобто останнє місце у рейтингу – для юхти для верху взуття комбінованого методу дублення, яка призначена для пошиття військового та робочого взуття (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Результати рейтингу натуральних шкір за методом багатокритеріальної компромісної оптимізації [25]

Позиція	Y_j						$U_{заг,г}$
	σ_p	σ_L	L_{10}	ПП	ВП	Г	
1	1,93	1,82	33	4,3	180	18	0,012
2	1,59	1,44	19	2,5	37	12	0,063
3	1,77	1,63	20	4,1	35	13	0,048
4	1,50	1,40	27	5,0	30	11	0,057
5	1,90	1,79	30	5,32	30	20	0,029

Для оцінювання якості натуральних шкіряних матеріалів застосували ще один незалежний метод – графічно-числовий, за яким площа утвореної фігури визначає рівень якості певного матеріалу (P_i), а співвідношення площі фігури для цього матеріалу S_i з площею фігури для матеріалу-еталону S_e відповідає комплексній оцінці якості досліджуваного матеріалу ($K_i = S_i : S_e$).

На підставі результатів багатокритеріальної компромісної оптимізації за матеріал-еталон вибрали натуральну гідрофобну шкіру «Водограй» з найкращим показником узагальненої цільової функції ($U_{заг} = 0,012$), що обумовлено високими показниками надійності-довговічності (межа міцності при розтягу 1,93 МПа, напруження при появі тріщини лицьового шару 1,82 МПа, відносне видовження при напруженні 10 МПа 33 %), а також ергономічності і гігієнічності (паропроникність 4,3 мг/(см²·год), водопомокання у динамічних умовах 180 хв, гігроскопічність 20 %).

В результаті застосування графічно-числового методу (Додаток А, рис. А.1) встановили співвідношення площі фігури для всіх натуральних шкір та площі фігури для шкіри-еталону (шкіра гідрофобна «Водограй»), %: юхта для верху взуття комбінованого методу дублення – 43,7; шкіра юхтова для верху взуття хромового методу дублення термостійка – 50,9; шкіра хромового методу дублення для верху взуття – 59,7; шкіра хромового методу дублення для верху взуття військовослужбовців – 93,3 (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Комплексна оцінка якості натуральних шкір [25]

Позиція	Показник	Y_j						$S_i, \text{см}^2$
		σ_p	σ_L	L_{10}	ПП	ВП	Γ	
1	P_i^*	1,93	1,82	33,0	4,3	180	18,0	52,5
	K_i	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
2	P_i	1,59	1,44	19	2,5	37	12,0	49,0
	K_i	0,82	0,79	0,58	0,58	0,21	0,67	
3	P_i	1,77	1,63	20	4,1	35	13,0	31,4
	K_i	0,92	0,9	0,61	0,95	0,19	0,72	
4	P_i	1,5	1,4	27,0	5,0	30	11,0	26,7
	K_i	0,78	0,77	0,82	1,16	0,17	0,61	
5	P_i	1,9	1,79	30	5,32	30	20,0	23,0
	K_i	0,98	0,98	0,91	1,24	0,17	1,11	

Примітка.* $P_i = P_e$

Слід зазначити, що між показниками узагальненої цільової функції та площею багатокутника встановлена лінійна залежність, коректність якої підтверджена величиною достовірності апроксимації: $R^2 = 0,8880$, що більше 0,7500 (Додаток А, рис. А.2).

Таким чином, за результатами порівняльного аналізу натуральних шкір встановлено, що найбільш здатними для забезпечення

функціонально-експлуатаційних вимог до взуття спеціального призначення виявились такі натуральні шкіри як шкіра гідрофобна «Водограй» та шкіра хромового методу дублення для верху взуття військовослужбовців.

Незважаючи на всі переваги натуральних шкіряних матеріалів, слід пам'ятати про те, що на сьогоднішній день основний постачальник цих матеріалів – шкіряна промисловість – відчуває гострий сировинний дефіцит – одну з серйозних глобальних проблем, які пов'язані зі світовою економічною кризою, погіршенням екологічного стану, швидким виснаженням природних ресурсів [2]. Одним із напрямів заповнення нестачі натуральних шкіряних матеріалів для верху взуття є використання небіогенних полімерних матеріалів у вигляді штучних шкір. Це пояснюється високою економічністю їх виробництва, наявністю надійних сировинних джерел, можливістю покращувати якість взуття. Відповідно до звіту бізнес-консалтингової фірми Grand View Research (GVR), світовий ринок штучної шкіри буде коштувати 85 млрд доларів наступні десятиліття, а взуттєвий сектор є ключовим фактором зростаючої тенденції – в комбінації з більш низькою собівартістю виробництва товарів без використання натуральної шкіри [36-37].

Зростання інтересу до застосування штучних шкір підкріплюється і тим, що такі шкіри не лише на 50-75 % дешевші, ніж натуральні, їх можна створювати із заданими властивостями, рівномірною товщиною та більш однорідними властивостями по всій площі, крім того, вони мають порівняні фізико-механічні властивості. У той же час, це типовий продукт на базі полімерних матеріалів – гум, поліуретанів, латексів тощо [14-16,38].

Склад штучної шкіри визначається глибиною проникнення полімерних та покривних композицій в основу, безперервністю їх зв'язків, загальною товщиною і структурою зовнішнього покриття, хімічним складом полімерної композиції. Майже 80 % верху спеціального взуття в Україні виготовляється з вінілштучшкіри-Т (совінол) на тканий основі з полівінілхлоридним (ПВХ) покриттям. Проте, необхідно зазначити дуже низьку паро- і повітропроникність цього матеріалу внаслідок наявності у його структурі незв'язаних замкнених пор. Вінілштучшкіра-Т (совінол) складається із тканини (АСТ-28, бавовнолавсанової, віскозної) та однобічного пористо-монолітного покриття із суміші ПВХ і нітрильного каучуку СКН-26, отриманого каландровим методом [14]. Аналогічні за структурою та властивостями штучні шкіри виготовляються за кордоном під різними назвами: віністар, вінібан (Японія), арнавон (США) тощо. Розробкою та виготовленням штучних шкір займається ряд європейських фірм, але інформація про особливості технологічного процесу, полімерні та інші матеріали, що використовуються при цьому, недоступна [10,14,44].

На даний час для деталей верху взуття пропонується використовувати великий асортимент штучних шкір, які повинні забезпечувати високі показники міцності, стійкості до роздирання, стирання, згинання, дії понижених температур. Крім того, для створення нормального мікроклімату

всередині взуття штучні шкіри повинні мати належну гігроскопічність, вологопоглинання, паро- і повітропроникність [10, 39-43].

Одним з видів штучної шкіри, поширених при виготовленні взуття, є так звана екошкіра, яку отримують шляхом нанесення мікропористої поліуретанової плівки на ткану основу з поліефіру або бавовни. Поліуретан (ПУ) належить до матеріалів з високою зносостійкістю. Сучасні марки ПУ містять у своєму складі різноманітні функціональні групи (карбамідні, гідроксильні і т.і.), які притаманні і натуральній шкірі. Екологічно чистими вважають шкіри наступного складу, %: поліуретанове покриття (ПУ) – 26, бавовняна основа – 74. Оскільки екошкіра не містить токсичних речовин, здатних викликати алергію, цей штучний шкіряний матеріал з поліуретановим покриттям називають екошкірою [44].

Останнім часом при виробництві взуття знаходить застосування і так звана композиційна шкіра, яку виготовляють з подрібнених шкіряних волокон, спресованих при високому тиску з додаванням в'язучого агента або без нього [45]. Композиційну шкіру також виготовляють з термоактивної смоли і твердого композиту з біомаси (олії, тканини з натурального волокна, волокна курячого пір'я) [46], що забезпечує її водостійкість та повітропроникність.

Разом з тим, велике значення для формування функціонально-споживчих вимог до взуття має правильний вибір матеріалів для його виготовлення. З урахуванням викладеного, було поставлено завдання провести порівняльне оцінювання властивостей штучних шкір для верху взуття з метою визначення доцільності їх використання у сучасному взуттєвому виробництві.

У якості досліджуваних матеріалів у роботі [36] задіяли такі штучні шкіри, які знайшли поширення при виготовленні верху взуття:

– *композиційна шкіра* – матеріал з подрібнених шкіряних волокон, спресованих при високому тиску з додаванням або без сполучного агента [45];

– *екошкіра* – матеріал на тканий основі з поліефіру або бавовни з нанесеною мікропористою поліуретановою плівкою [40,44];

– *кирза взуттєва* – (ГОСТ 9333) – тришарова бавовняна тканина-кирза, просочена розчином синтетичного каучуку; має тиснену чорну поверхню; призначена для виготовлення халяв чобіт, деталей виробничого взуття [47,48];

– *шарголін* (ГОСТ 9277) – тришарова бавовняно-поліефірна кирза, шпредирувана з одного боку ПВХ-пластиком, із тисненням під натуральну юхту, товщиною 1,2 мм; використовується для виготовлення халяв юхтових чобіт [47,49];

– *вінілштучна шкіра – Т взуттєва* – пориста і пористо-монолітна (ТУ 17-21-384) технічна тканина товщиною 0,6-1,8 мм з одностороннім або пористо-монолітним ПВХ-покриттям; має різне пофарбування, малюнок тиснення або друку, оздоблена під золото, перламутр і т.і; використовується для виготовлення літнього, весняно-осіннього та зимового асортименту взуття [47,50].

Для обґрунтування доцільності використання штучних шкіряних матеріалів для верху взуття застосували таку саме методологію, як і для

натуральної шкіри. Спочатку сформувавши номенклатуру показників якості штучних шкіряних матеріалів з урахуванням вимог нормативних документів та вимог споживача. Потім здійснили вибір показників якості з урахуванням призначення та умов використання виробу, аналізу вимог споживача, задач управління якістю та встановлених вимог до показників якості продукції. При цьому було виокремлено ряд показників властивостей штучних шкір для верху взуття, які дозволяють об'єктивно обґрунтувати технологічні рішення, спрямовані на зниження ресурсо- та енерговитрат при виготовленні виробів необхідної якості. Так, за показники надійності та довговічності обрали межу міцності при розтягу, відносне видовження при розриві та жорсткість. У якості показників ергономічності задіяли такі, які забезпечують зручність та комфорт споживача під час експлуатації виробу: показники паропроникності (ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения), вологовіддачі (ГОСТ 20830-75. Кожа искусственная. Методы определения односторонних влагопоглощения и влагоотдачи) та гігроскопічності (ГОСТ 8971-78. Кожа искусственная, пленочные материалы и обувной картон. Методы определения гигроскопичности и влагоотдачи). Як і при дослідженні натуральних шкіряних матеріалів, доцільність використання матеріалів неприродного походження визначали за допомогою двох незалежних методів: багатокритеріальної компромісної оптимізації і графічно-числового.

При порівнянні показників властивостей штучних шкіряних матеріалів для верху взуття (табл. 1.4), які були взяті з доступних джерел інформації [40,44-50], перше місце у рейтингу зайняла композиційна шкіра: завдяки високим показникам надійності-довговічності її показник узагальненої цільової функції найкращий серед інших штучних матеріалів ($U_{заг,г} = 0,033$) (табл. 1.5).

Таблиця 1.4

Показники штучних шкір для верху взуття [36]

Позиція	Вид шкіряного матеріалу	Межа міцності при розтягу, 10 МПа σ_p	Відносне видовження при розриві, % L_p	Жорсткість, сН Ж	Паропроникність, мг/см ² ·год ПП	Вологовіддача, % ВВ	Гігроскопічність, % Г
1	Композиційна шкіра	2,3	6,8	240,4	2,2	10,9	11,2
2	Екошкіра	3,0	5,3	421,1	2,5	2,3	8,1
3	Кирза взуттєва	1,9	13,0	60,0	1,0	3,9	4,9
4	Шарголін	2,0	13,0	45,0	1,2	3,9	4,9
5	Вінілштучна шкіра – Т взуттєва	1,8	20,0	70,0	1,1	4,0	5,0

Тому за матеріал-еталон вибрали саме композиційну шкіру. Незначний відрив від еталонного показника $Y_{\text{заг}}$ виявлено для екошкіри (0,042) і більш суттєвий, майже в два рази, для інших видів шкір: кирзи взуттєвої, шарголіну, вінілштучної шкіри – Т взуттєвої).

Таблиця 1.5

Результати рейтингу штучних шкір за методом багатокритеріальної компромісної оптимізації [36]

Позиція	Y_j						$Y_{\text{заг},r}$
	σ_p	L_p	Ж	ПП	ВВ	Г	
1	2,3	6,8	240,4	2,2	10,9	11,2	0,033
2	3,0	5,3	421,1	2,5	2,3	8,1	0,042
3	1,9	13,0	60,0	1,0	3,9	4,9	0,060
4	2,0	13,0	45,0	1,2	3,9	4,9	0,058
5	1,8	20,0	70,0	1,1	4,0	5,0	0,058

За допомогою графічно-числового методу визначили площу фігур для кожного виду досліджуваних шкір (Додаток Б, рис. Б.1), завдяки чому встановили співвідношення площі фігури для всіх штучних шкір P_i та площі фігури для шкіри-еталону (композиційна шкіра) P_e , %: екошкіра – 93,8, кирза взуттєва – 66,5, шарголін – 46,6, вінілштучна шкіра – Т взуттєва – 45,5 (табл. 1.6).

Таблиця 1.6

Комплексна оцінка якості штучних шкір [36]

Позиція	Показник	Y_j						$S_i, \text{см}^2$
		σ_p	L_p	Ж	ПП	ВВ	Г	
1	P_i^*	2,3	6,8	240,4	2,2	10,9	11,2	17,6
	K_i	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
2	P_i	3,0	5,3	421,1	2,5	2,3	8,1	16,5
	K_i	1,28	0,78	1,75	1,14	0,21	0,72	
3	P_i	1,9	13,0	60,0	1,0	3,9	4,9	11,7
	K_i	0,81	1,91	0,25	0,45	0,36	0,44	
4	P_i	2,0	13,0	45,0	1,2	3,9	4,9	8,2
	K_i	0,85	1,91	0,19	0,55	0,36	0,44	
5	P_i	1,8	20,0	70,0	1,1	4,0	5,0	8,0
	K_i	0,77	2,94	0,29	0,5	0,37	0,45	

Примітка.* $P_i = P_e$

Слід зазначити, що між показниками узагальненої цільової функції та площею багатокутника встановлено лінійну залежність, коректність якої підтверджена величиною достовірності апроксимації $R^2 = 0,8880$, що перебільшує 0,7500 (Додаток Б, рис. Б.2).

Таким чином, порівняльним оцінюванням властивостей поширених у практиці взуттєвого виробництва штучних шкір встановлено, що найкращі показники надійності-довговічності (межа міцності при розтягненні 2,3 МПа, відносне видовження при розриві 6,8 %, жорсткість 240,4 сН), ергономічності та гігієнічності (паропроникність 2,2 мг/(см²·год), вологовіддача 10,9 %,

гігроскопічність 11,2 %) має композиційна шкіра, яка набуває все більшої популярності серед світових виробників взуття. Дещо поступається їй екошкіра.

Для обґрунтування доцільності використання взуттєвих шкір різного походження був проведений порівняльний аналіз показників фізико-механічних та гігієнічних властивостей, які можливо було співставити (табл.1.7).

Таблиця 1.7

Показники шкір різного походження для верху взуття [25,36]

Позиція	Вид шкіри	Межа міцності при розтягу, 10 МПа σ_p	Паропроникність, мг/см ² ·год ПП	Гігроскопічність, % Г
Натуральні шкіри				
1	Шкіра гідрофобна «Водограй»	1,93	4,3	18
2	Юхта для верху взуття	1,59	2,5	12
4	Шкіра хромового методу дублення для верху взуття	1,50	5,0	11
5	Шкіра хромового методу дублення для верху взуття військовослужбовців	1,90	5,3	20
Штучні шкіри				
6	Композиційна шкіра	2,3	2,2	11,2
7	Екошкіра	3,0	2,5	8,1
8	Кирза взуттєва	1,9	1,0	4,9
9	Шарголін	2,0	1,2	4,9
10	Вінілштучна шкіра – Т взуттєва	1,8	1,1	5,0

За результатами порівняльного аналізу фізико-механічних властивостей штучні шкіри мають кращі показники чим натуральні шкіри, але гірші показники гігієнічних властивостей. Тому, якщо для верху взуття застосовується штучна шкіра покращити її гігієнічні властивості можливо за рахунок підкладки з натуральної шкіри. Але враховуючи той факт, що взуття найчастіше експлуатується від 4 до 12 годин та повинно забезпечувати функціонально-експлуатаційні вимоги споживачів, тому кращим матеріалом для верху взуття є натуральна шкіра.

1.3. Сучасні дослідження в галузі рідинного оздоблення натуральних шкір

1.3.1. Загальне уявлення про рідинне оздоблення шкір

Кінцевим продуктом шкіряного виробництва є натуральна шкіра, тобто весь технологічний цикл цього виробництва є не чим іншим, як перетворенням шкірного покриву тварин на шкіру. Унікальні характеристики натуральної шкіри роблять її ідеальною для виготовлення найрізноманітніших виробів. Особливо важливий вплив на фізико-механічні, гігієнічні та інші властивості шкіри має *рідинне оздоблення*, до якого належать післядубильні (або інакше фарбувально-жирувальні) процеси та операції, призначених для додаткового після дублення формування структури шкіри, надання їй необхідних фізико-механічних властивостей та зовнішнього вигляду. Склад та послідовність виконання окремих етапів рідинного оздоблення неоднакові і залежать від виду та призначення вироблюваної шкіри. Основними фізико-хімічними процесами рідинного оздоблення шкір є процеси нейтралізації, фарбування, жирування, додублювання та наповнювання [52-53].

Метою *нейтралізації* є видалення вільної кислоти, що утворюється в результаті гідролізу в шкірі сполук хрому, а також для зміцнення їх зв'язку з колагеном – основною білковою речовиною дерми. Нейтралізацію розглядають як процес, що завершує хромове дублення і невіддільний від нього. Шкіри, вірніше шкіряний напівфабрикат, зазвичай нейтралізують слабким розчином бікарбонату натрію або інших лужних реагентів (тетраборату натрію, бікарбонату амонію тощо). До та після нейтралізації напівфабрикат ретельно промивають: до нейтралізації – з метою видалення незначної кількості вільної кислоти, нейтральних солей та незв'язаних сполук хрому; після нейтралізації – для видалення з дерми солей, що утворилися в результаті нейтралізації [54].

Фарбування займає важливе місце у вирішенні завдань підвищення якості шкіряних матеріалів, оновлення та розширення їх асортименту. Для отримання рівного забарвлення із заданими колірними характеристиками (колір, його насиченість, інтенсивність, яскравість, відтінок), стійкого при експлуатації пофарбованих виробів до різних фізико-хімічних впливів і тертя, необхідне застосування ефективних хімічних матеріалів і відповідних методів фарбування та оздоблення [55].

Додублювання також вважається одним із значущих процесів виготовлення шкіри, який здійснюється для підвищення температури зварювання та структурування колагену дерми, перетворення її на дублену шкіру [52, 54]. З теорії і практики шкіряного виробництва відомо, що однією з найбільш важливих властивостей колагену дерми є температура зварювання – кількісна характеристика його стійкості до нагрівання. Чим вище температура зварювання, тим кращі експлуатаційні властивості шкіри.

Процес дублення сприяє підвищенню температури зварювання шкіряного напівфабрикату, отже, й готової шкіри, але не завжди після дублення досягається потрібна гідротермічна стійкість [35, 56]. Тому у виробництві натуральної шкіри як додаткову стадію вводять додублювання. Крім підвищення термостійкості, при додублюванні відбувається додаткове формування структури дерми, ущільнення її лицьової поверхні, підвищення міцності та спорідненості з барвниками, зростання стійкості до дії окиснювачів. Зміна властивостей дерми в результаті додублювання визначається поведінкою шкіри при фарбуванні, жируванні та заключному оздобленні [52, 54].

Основним недоліком шкіряної сировини, обумовленим її природними властивостями, є нерівномірна товщина та щільність на різних топографічних ділянках. Одним з процесів вирівнювання властивостей натуральних шкір на топографічних ділянках і поліпшення їх якості є процес *наповнювання*. Витрата призначених для його виконання матеріалів залежить від цільового призначення шкіри і значною мірою обумовлена властивостями вихідної сировини: чим пухкіше шкура, тим більша різниця щільності і товщини окремих ділянок, і тим слабкіше зв'язок сосочкового шару з сітчастим шаром дерми. Наповнювання напівфабрикату дозволяє значно поліпшити якість готової продукції, збільшити вихід її корисної площі, скоротити кількість крайових відходів на 8-10 %, підвищити вихід нижнього спилка [35,52,54].

Хімічна природа матеріалів для додублювання та наповнювання обумовлює не лише властивості шкіри, а й активно впливає на дифузію та зв'язування барвників, жирувальних речовин, якість покривного фарбування. Для додублювання та наповнювання використовують різноманітні органічні та неорганічні сполуки: синтани, таніди, полімерні матеріали тощо. Оскільки деякі з них мають одночасно наповнювальну і додублювальну здатність, чіткого розмежування між цими процесами немає [35, 54].

Жирування шкіряного напівфабрикату полягає у введенні в дерму жирувальних речовин, які, адсорбуючись на поверхні структурних елементів і розташовуючись між ними, поділяють їх і надають дермі гнучкості, м'якості та гідрофобності. Одночасно ці реагенти збільшують взаємне ковзання структурних елементів, полегшуючи їх орієнтацію під впливом деформуючих зусиль. В результаті дерма набуває підвищеної міцності та пластичності [52, 54].

Додатковою цінністю натуральної шкіри є комфортність, яка має вирішальне значення при виборі матеріалу для виготовлення взуття чи одягу в порівнянні з іншими альтернативами, дизайн яких виключає даний компонент. Цей критерій якості матеріалу пов'язаний зі здатністю поглинати та десорбувати вологу, а також з фізичними, механічними та органолептичними характеристиками шкіри. Після дублення процеси жирування, наповнювання і додублювання є тими процесами, які найбільш суттєво змінюють характеристики шкіряних виробів [57]. Тому подальший

розвиток шкіряно-взуттєвої промисловості неможливий без створення радикально нових чи удосконалених технологій згаданих процесів, які істотно поліпшуватимуть умови виробництва, матимуть знижену матеріаломісткість, характеризуватимуться більшою екологічністю та меншими енергопотребами.

1.3.2. Дослідження в галузі технології додублювання-наповнювання – одного з найважливіших процесів рідинного оздоблення шкір

Аналіз науково-технічної і патентної літератури свідчить про те, що більшість наукових досліджень в галузі технології додублювання-наповнювання шкіри присвячена пошуку, розробці та дослідженню хімічних матеріалів для проведення цих процесів з подальшим коригуванням технологічних параметрів шляхом використання нових матеріалів, вивчення впливу умов оброблення на структуру та властивості напівфабрикату і готової продукції, екологію навколишнього середовища.

1.3.2.1. Визначення впливу додублювання-наповнювання на структуру та властивості шкір

Оскільки для поліпшення функціональних властивостей шкіри використовуються комбінації різних типів додублюючих реагентів, важливо зрозуміти індивідуальний вплив кожного з них на якість шкіри. Робота [58] спрямована на кількісне визначення індивідуального впливу різної (4, 8 і 16 %) кількості фенолформальдегідної смоли (PFR), меламіноформальдегідної смоли (MFR), акрилової смоли (AR) та біополімеру (BP) на фізичні властивості шкіри. Встановлено, що на міцність сильно впливає підвищення кількості додублюючих реагентів (понад 8 %), при цьому найвищий серед реагентів вплив має фенолформальдегідна смола. Меламіноформальдегідна смола та біополімер впливають переважно на область пол. Встановлено, що фенолформальдегідна смола покращує вихід по товщині, тоді як щільність та вихід по площі поліпшуються зі збільшенням кількості меламінформальдегідної смоли. Біополімер сприяє вирівнюванню лицьового шару шкіри. Здатність покращувати її гриф однакова для всіх реагентів. Через неоднорідну природу шкірної матриці не можна зробити змістовний висновок щодо результатів пористості, оскільки звичайний триразовий метод вимірювання є недостатнім для остаточної інтерпретації результатів, одержаних за допомогою порометрії капілярного потоку.

Виходячи з того, що застосовувані у шкіряному виробництві сполуки хрому можуть окиснюватися від три- до шестивалентного стану, викликаючи екологічні проблеми, Fuck W.F. зі співавторами [59] проаналізував вплив Cr(III) на процеси дублення, нейтралізації, жирування

та додублювання сполуками хрому і танідами, а також на вміст Cr(VI) у шкірі. У напівфабрикаті та жированій шкірі, що не зазнала процесу старіння?, вміст Cr(VI) завжди нижче від встановленої межі (3 мг/кг). З огляду на присутність Cr(VI), використання сполук хрому на стадії додублювання має більш істотний вплив, ніж на стадії дублення. Після жирування синтетичними сульфатованими жирами вміст Cr(VI) у зразках шкіри був найвищим – 26,7 мг/кг. На підставі одержаних результатів надано рекомендації з практичного використання сполук хрому.

У роботі [60] досліджено вплив на фізичні властивості шкіри нового додублюючого матеріалу – амфотерного акрилового сополімеру, одержаного шляхом вільнорадикальної сополімеризації. Експериментально доведено, що додублювання цим продуктом може поліпшити такі важливі властивості шкіри як м'якість та міцність, а також покращити її профарбування на відміну від відомого аніонного акрилового полімеру.

Нові додублюючі матеріали синтезовано на базі акрилової кислоти, як первинного мономера, та восьми інших акрилатних мономерів у якості простих ефірів (ММА-метилакрилова кислота, ЕА-етилакрилат, ВА-бутилакрилат, VAc-вінілацетат, МА-метилакрилат, АМ-акриламід, ІА-ітаконова кислота, НЕА-2-гідроксиетилакрилат). Вісім сополімерів були застосовані в процесі додублювання окремо, після чого дослідили еластичність отриманої шкіри. Результати випробувань показали, що пружність шкіри можна перевірити, розрахувавши модуль Юнга пружної деформації, який є змінною областю на кривій навантаження-видовження і може слугувати незалежним параметром для характеристики фізичних властивостей шкіри. При дослідженні взаємозв'язку між еластичністю та витратою сополімерів виявили, за якої витрати кожного з них шкіра має найнижчий модуль Юнга. Потім за тих же умов порівняли вплив на еластичність шкіри восьми задіяних у роботі сомономерів. Проведений експеримент показав, що м'які сомономери ВА та ЕА вносять більший внесок в еластичність шкіри, ніж інші сомономери [61].

У патенті України на корисну модель №33051 [62] поставлено задачу створити такий склад для додублювання-наповнювання, в якому введення нових компонентів забезпечує підвищення якості профарбування шкір, особливо світлих тонів, по товщині без зміни їх забарвлення, а також розширення асортименту складів для додублення-наповнювання, завдяки чому зменшується витрата дорогих синтанів і танідів й, відповідно, знижується собівартість готової продукції. Поставлена задача вирішується тим, що у складі для додублювання-наповнювання шкір, що містить синтани, таніди і наповнюючу добавку, у якості останньої вибрано препарат ЛМК; при цьому компоненти взяті у такому співвідношенні, мас. %: синтани – 47-58, таніди – 20-22, препарат ЛМК – 20-32. Препарат ЛМК (ТУУ 24.8 - 19069017 - 03:2007) випускається у вигляді 35-44 %-ого водного розчину з рН 7,0-7,5, легко розводиться водою. Вибір препарату пов'язаний з

його спорідненістю з волокнистим колагеном, оскільки він містить іміно-, аміно-, гідроксильні та карбоксильні групи, що сприяє проникненню барвника в товщу шкіри, а також має низьку молекулярну масу, що полегшує його глибоке проникнення в дерму, особливо в пухкі периферійні ділянки, і таким чином сприяє вирівнюванню шкіри по товщині.

Авторами [63] проведено дослідження трьох реагентів для подублювання: амфотерного продукту PROT, синтезованого на основі білка; амфотерного продукту AFF, одержаного на основі чистого дигідроксидифенілсульфонату, та аніонного SULF на основі чистого дигідроксидифенілсульфону. При оптимізації процесу за допомогою програми Statgraphics Plus та оцінюванні впливу кожної з двох характеристик цих реагентів (сульфонової основи та амфотерної природи) на властивості шкіри кращі результати отримані у разі використання продукту AFF на стадії фарбування-жирування.

Для отримання прийнятної термостійкості шкіри у сухому стані досліджено вплив на цю властивість типових подублюючих реагентів. Встановлено, що шкіри, подублені різними реагентами, мають різну термостійкість у сухому стані, яка не завжди позитивно корелює з гідротермічною стійкістю. Нагрівання зразків шкіри при температурі 15 °C протягом 30 хв у сухому стані спричинило незначне пошкодження поперечних колагенових волокон внаслідок руйнування водневих або інших слабких зв'язків. Збільшення вмісту води у шкірі має негативний вплив на її термостійкість у сухому стані. Отже, використання подублюючого реагента з меншою гідрофільністю призведе до більш високої термостійкості шкіри у сухому стані. Доведено, що підвищенню високої термостійкості шкіри у сухому стані сприяють подублюючі реагенти з хорошими наповнюючими властивостями та термічною стабільністю [64].

Під час проведення процесів дублення, подублювання та жирування використовується значна кількість хімічних матеріалів. Більшість з цих процесів та матеріалів впливають на займистість шкіри. У роботі [65] обговорено вплив на займистість шкіри подублюючих реагентів. Для цього для подублювання напівфабрикату великої рогатої худоби відібрали декілька реагентів: хромітан, рослинний танід, глутаровий альдегід, синтан та фосфорорганічний реагент. Потім дослідили займистість шкіри за допомогою низки тестів: на вертикальне полум'я, кисневий індекс та щільність диму. Площу поверхні обробленої шкіри вимірювали за методом адсорбції азоту. Результати випробувань показали різний вплив подублюючих реагентів на займистість шкіри. Це в основному обумовлено трьома аспектами: *а)* спорідненістю подублюючих матеріалів зі шкірою; *б)* способом взаємодії між подублюючими реагентами та колагеновими волокнами; *в)* вмістом вогнестійкого елемента у цих реагентах. Одержані результати пропонується застосовувати при виборі подублюючих реагентів для виробництва вогнетривкої шкіри.

1.3.2.2. Одержання ефективних реагентів для додублювання-наповнювання шкір

Оскільки для ефективності будь-якого технологічного процесу велике значення мають не лише технологічні параметри, а й застосовувані засоби, у наш час метою багатьох досліджень з удосконалення рідинного оздоблення, у тому числі додублювання-наповнювання шкір, є розробка та впровадження на цій стадії виробництва більш ефективних хімічних матеріалів. Одержання таких матеріалів здійснюється на базі реагентів як синтетичного, так і природного походження, у тому числі і модифікованих промислових відходів.

Ефективність додублювання та наповнювання шкіри тісно пов'язана з глибиною проникнення застосованого матеріалу в дерму та з її наповнюванням. Поширеним реагентом для додублювання-наповнювання є акрилова смола. Але, оскільки вміст акрилової смоли в шкірі не можна оцінити візуально або кількісно, її використання залежить в основному від досвіду шкіряників. З урахуванням цього у Китаї в якості моделі флуоресцентних акрилових смол синтезовано 5-амінофлуоресцеїн-мічену полі (акрилову кислоту) (AF-РАА) шляхом реакції фазового переносу та очищення за допомогою гель-фільтрації сефадекса. Одержану смолу AF-РАА застосували при додублюванні-наповнюванні шкіри і виявили, що її можна добре візуалізувати та кількісно визначати в шкірі за допомогою флуоресцентної мікроскопії та програмного забезпечення Image J. Крім того, встановили, що поліпшенню дифузії та фіксації акрилової смоли в дермі сприяють слабкість та менш компактне укладання колагенових волокон, підвищення кількості смоли, сумісне додублювання AF-РАА з деякими іншими аніонними додублюючими агентами [66].

Ще один флуоресцентний водорозчинний додублюючий агент – поліуретан (FWPRA) отримано у Китаї шляхом хімічного введення флуоресціюючої речовини – динатрію 4,4-біс[4-аніліно-6-гідроксиетіламіно-6-(2-хлораніліно-1,3,5-триазин-2-ілу) аміно] стільбен-2,2'-дисульфону (RSW) в полімерний головний ланцюг у якості його подовжувача. Хімічну структуру нового матеріалу охарактеризували за допомогою FTIR, ¹H ЯМР та УФ-видимої спектрофотометрії. Дослідили флуоресцентні характеристики FWPRA, RSW та отриманої шкіри. Встановили позитивний вплив полімеризації на оптичні характеристики поліуретану FWPRA, оскільки порівняно з вихідним RSW він має підвищену інтенсивність флуоресценції. Не виявлено погіршення оптичних характеристик FWPRA при спільному додублюванні-наповнюванні шкіри з сіллю хрому (III) та екстрактом каштану. Це вказує на кращу флуоресцентну стабільність синтезованого матеріалу щодо інших хімічних речовин. Додублювання-наповнювання поліуретаном FWPRA поліпшує показники температури зварювання, товщини та механічні властивості напівфабрикату Wet Blue. Але найголовнішим результатом виконаного дослідження є магічний ефект флуоресценції шкіри під УФ-лампю [67].

У роботі [68] розглянуто синтез додублюючого агента з органічних речовин, присутніх у чорному лузі, утворюваному у паперовій та целюлозній промисловості. Органічні речовини чорного лугу спочатку екстрагували розчинником, потім відокремлювали у вигляді кислотних, некислотних та органічних сполук, які не розкладаються. Кислотні та некислотні органічні сполуки сульфували і додатково конденсували з формальдегідом для отримання продукту, ідеального для застосування. З метою досягнення розміру частинок на рівні розмірів промислових синтанів моделювали реакції сульфонування-конденсації. Конденсовані продукти з кислотних та некислотних компонентів використали при додублюванні-наповнюванні замість відомих синтанів. Одержані шкіри мали відтінок білого кольору та гарну механічну міцність у порівнянні зі шкірами, отриманими із застосуванням комерційного фенольного синтану. Результати виконаної роботи показала, що в результаті інноваційного процесу чорний луг, який є побічним продуктом целюлозно-паперової промисловості, можна перетворити на ефективний реагент для рідинного оздоблення шкіри. Перевага нового продукту ще й у тому, що він може замінити фенол – продукт з високими кон'юнктурними коливаннями.

Для синтезу термополімерів стиролу, метилметакрилату та метакрилової кислоти з більш дрібними дисперсіями частинок дослідники [69] використали метод мікроемульсійної полімеризації. З цією метою застосували чотири склади суміші мономерів. Реакції сополімеризації проводили при температурі 70 °С в присутності ініціатора – персульфату калію (KPS). Як комбінацію поверхнево-активних речовин у реакційних середовищах застосували лаурилсульфат натрію (SLS) та n-гептанол (HA). Одержані продукти використали при додублюванні напівфабрикату козлини разом із жирувальним засобом Valmol SXE. Авторами розглянули декілька варіантів використання цих продуктів для додублювання, їх вплив на межу міцності козячої шкіри на розрив та продавлювання. Встановили, що продукти, синтезовані на базі сополімерів II і III з вмістом 5,0 та 7,5 % метакрилової кислоти, сприяють значному поліпшенню цих властивостей. Продукт I, який не містить метакрилову кислоту, демонструє поліпшення міцності на розрив та зниження інших властивостей. Продукт IV, який містить 10 % метакрилової кислоти, не демонструє поліпшення фізичних властивостей шкіри. Результати скануючої електронної мікроскопії (SEM) шкіри, додубленої продуктом I, свідчать про гарне наповнення її матриці.

Способи одержання багатьох синтанів базуються на підвищенні молекулярної маси низькомолекулярних ароматичних/аліфатичних мономерів шляхом реакцій додаткової полімеризації та конденсації. Недоліком реакції конденсації є використання канцерогенного формальдегіду. З урахуванням цієї проблеми синтезовано меламін-синтан на основі алюмінію, що не містить формальдегід, стабільний до рН 4,5 і має частинки з розміром 450-700 нм. Після додублювання новим синтаном одержано шкіру, яка порівняно з контрольною має такі чудові

органолептичні властивості, як наповненість, щільність лицьової поверхні, і такі гарні фізичні характеристики, як високі показники міцності при розриві та видовження [70].

Важливу роль у виробництві шкіри відіграють *аміносмоли* завдяки здатності забезпечувати необхідні ефекти наповнювання та фарбування. Однак, традиційно отримана аміносмола зазвичай містить вільний формальдегід, вміст якого у шкіряних виробках строго регламентований. З підвищенням обізнаності про потенційні проблеми здоров'я людини через наявність формальдегіду на світовому ринку зростає попит на шкіри без формальдегіду. У роботі [71] синтезовано аміносмола, яка не містить формальдегід завдяки застосуванню у якості конденсуючого реагенту гліюксалу. Досліджено можливість використання нового продукту для додублювання. Виявлено, що оптимальні умови синтезу полягають у тому, щоб молярне співвідношення меламіну до гліюксалу становило 1 : 6, температура реакції була на рівні 333 °К, а тривалість реакції – 3 год. Експерименти з додублювання шкіри в присутності одержаної аміносмоли показали покращені або рівні характеристики (наповненість, м'якість, механічна міцність, загальний зовнішній вигляд) дослідних зразків порівняно зі зразками, додубленими відомою аміносмолою.

Метою роботи [72] було створити нову систему додублювання шкіри альдегідами, яка здатна поліпшити фізико-механічні властивості шкіри та зменшити вміст формальдегіду в ній. До складу системи включено нешкідливі для людини поліакрилова кислота та поліуретанова поверхнево-активна речовина. Проаналізовано волокнисту структуру та фізико-механічні властивості дерми, обробленої цією системою; вивчено вплив деяких факторів на фізико-механічні властивості шкіри. Встановлено, що нова система додублювання виявляє кращий ефект додублювання, а розглянуті фактори впливають на фізико-механічні властивості та вміст формальдегіду в шкірі. Ступінь зниження вмісту формальдегіду становить 30,0 % і його можна довести до 39,3 %. На стадії додублювання показник рН знижено до 2,7. Ефективність нової система додублювання вказує на її корисність для створення екологічно чистого виробництва натуральної шкіри. Крім того, результати роботи мають гарну альтернативу вирішення інших проблем з формальдегідом у нашому житті.

Китайські вчені продемонстрували простий та екологічний підхід до одержання фосфо-азотовмісного водного поліуретанового / графенового нанокомпозиту (PN/G-WPU) у якості вогнезахисного реагента для шкіри. PN/G-WPU синтезували шляхом ковалентного вбудовування діолу на основі фосфорамідату у поліуретановий ланцюг з подальшим емульгуванням водним розчином оксиду графену (GO) та відновленням гідратом гідразину. Охарактеризовано структуру та стабільність емульсії PN/G-WPU, а також фізико-механічні властивості та займістість отриманих шкір. Результати експерименту свідчать про гарну дисперсію та сильну міжфазну взаємодію графену з поліуретановою матрицею, що

сприяє проникненню PN/G-WPU у структуру шкіри. Як засіб для додублювання, PN/G-WPU може ефективно поліпшити такі комплексні характеристики готової шкіри, як гідротермічна стійкість, фізико-механічні властивості, вогнестійкість та ефективність придушення диму. Таким чином, розроблений метод може надати альтернативу виробництва високоякісної шкіри [73].

Шляхом гомополімеризації у водному розчині мономеру акрилової кислоти у [74] отримано реагенти для відновлення поліакрилової кислоти (РАА) РАА-1 і РАА-2 з молекулярною масою (M_w) відповідно $14,4 \cdot 10^{-3}$ та $23,1 \cdot 10^{-3}$ г/моль. Досліджено вплив молекулярної маси, вологопоглинання на температуру склування (T_g) та механічні властивості РАА. Результати експерименту показали, що синтезовані продукти мають однакову здатність до вбирання вологи, а саме 14,5 % при температурі 20 °С та 65 %-вій відносній вологості. Після врівноваження протягом 48 год при температурі 20 °С та 65 %-вій відносній вологості температура склування (T_g) РАА-1 і РАА-2 зменшилась з 86,17 та 90,71 °С до -11,44 та -3,09 °С відповідно. Динамічний механічний аналіз (DMA) показав, що модулі зберігання РАА-1 і РАА-2 значно знижені при -26,99 та -8,78 °С; при тому модуль зберігання РАА-2 через його більш високу молекулярну масу вищий від ідентичного показника РАА-1.

Робота [75] присвячена послідовному приготуванню аніонно-сульфованого меламін-формальдегідного конденсату (SMFC) на водній основі з дуже низьким вмістом вільного формальдегіду. Структура олігомерного SMFC підтверджена за допомогою таких спектроскопічних методів, як FTIR та UV. Молекулярну масу конденсатів визначали за методом гель-проникної хроматографії (GPC). Одержані олігомери були оцінені як додублюючі реагенти. Для цього хромовий напівфабрикат обробляли SMFC у різних пропорціях (1, 2 та 3 % у розрахунку на масу голини), щоб оптимізувати умови використання продукту. Крім додублювання, шкіру піддавали процесам фарбування та жирування за традиційною технологією. Для оцінки ефективності продукту SMFC проведено контрольні експерименти без його використання. Результати дослідження показали покращення поглинання барвників і те, що обробленій SMFC шкірі притаманні щільність, м'якість, наповнюваність. Але, безумовно, найбільш важливим аспектом синтезованого продукту є дуже низький вміст у шкірі вільного формальдегіду (< 10 ppm).

Радикальною кополімеризацією авторами [76] синтезований сополімер фенольних мономерів – п-гідроксибензойної кислоти (PHBA) та сульфанілової кислоти (SAA); суть реакції полягала у каталізі пероксидазою хрому (HRP) / H_2O_2 . Досліджено вплив температури полімеризації, рН системи, кількості мономерів та HRP, часу утворення краплі H_2O_2 і тривалості реакції на структуру та властивості одержаного продукту. Ідеальний сополімер синтезований у 150 мл розчину, що складається з деіонізованої води та фосфатного буфера, коли молярне співвідношення

PHBA та SAA становить 2:1, кількість PHBA та SAA – 0,15 моль, а каталізатором виступає HRP/H₂O₂. При температурі 30 °C протягом 3,5 год кількість HRP становила 5 мг, час краплеутворення 17 г 30 % H₂O₂ дорівнював 2 год, величина pH 8,0, а молярний вихід сополімера близько 98 %. Структуру та властивості сополімера досліджено методами FTIR, NMR та GPC, а механізм полімеризації між PHBA та SAA вдосконалений. Отримані результати показують, що новий продукт не лише сприяє проведенню процесів фарбування та додублювання, а й дозволяє одержати дуже м'яку шкіру.

Група вчених у складі Zou X., Wu H. та Ye Q. синтезувала рідкий додублюючий агент (PMMF) на базі гідрофільних мономерів моноалкілмалеату (FME) та октадецилметакрилату (MAO), гідрофобного мономера метакрилової кислоти (MAA) з персульфатом амонію у якості ініціатора шляхом кополімеризації краплі води через вільнорадикальні емульсії; при цьому під час кополімеризації активний мономер додавали по краплях [77]. Структуру PMMF досліджували за допомогою FTIR. Вплив умов реакції на властивості нового продукту вивчали за допомогою повного факторного експерименту. За оптимальних умов реакції /температура 85 °C; масова частка персульфату амонію 5 % (у розрахунку на загальну масу мономерів), мольне співвідношення гідрофільних мономерів та MAA становить 1:1,5, FME та MAO відповідає 3:2, додеканола та гексадекана у вигляді жирних спиртів з довгим ланцюгом та FME становить 1:1, час краплеутворення активного мономера 1,5 год/отриманий продукт здатний до емульгування, коефіцієнт пропускання світла 1 %-вої водної емульсії PMMF становить 54,4 %. Використання нового реагенту для додублювання хромової овечої шкіри надає їй суттєвої м'якості та водонепроникності; так, динамічна водопроникність шкіри товщиною 1,0 мм становить 1960 г.

Ризик для здоров'я людей, які пов'язані з використанням виробів з натуральної шкіри, яку виготовили за наявності екологічно небезпечних хімічних матеріалів, зростає з кожним днем. Екомаркована шкіра та виготовлені з неї вироби мають великий попит у розвинених країнах. Ось чому концепція екомаркування змушує шкіряників шукати різні шляхи розробки екологічно безпечних продуктів. Одним з ймовірних канцерогенів для людини вважається формальдегід. Виходячи з цього, у роботі [78] зроблено спробу отримати безформальдегідну шкіру шляхом використання синтанів, що не містять формальдегід. З цією метою авторами порівняно три синтани, що не містять формальдегід (смола, акрил та білок), і два синтани на основі формальдегіду. Проведено випробування з визначення оптимальної витрати синтанів, необхідної для забезпечення належних властивостей шкіри. На підставі органолептичної оцінки, результатів випробувань міцності та деяких інших характеристик шкіри виявлено, що бажані властивості забезпечуються при витраті безформальдегідних синтанів на рівні 8, 10 та 12 %. Передбачено існування тісного взаємозв'язку між природою синтанів та їх

здатністю надавати шкірі певних властивостей. Так, наприклад, ароматичні синтани зі збільшенням витрати мають тенденцію знижувати міцність та м'якість шкіри. Зв'язок між витратою синтанів та наповнюванням шкіри підтверджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Експериментально встановлено, що оброблена безформальдегідними синтанами шкіра не містить вільний формальдегід, тобто не несе ніяких ризиків для здоров'я.

Також для додублення-наповнення шкір використовують реагенти на основі матеріалів природного походження.

У шкіряній промисловості утворюється велика кількість білок- та хромвмісних відходів. За останні роки у літературі описані процеси відновлення білків та хрому. Спектр молекулярної маси виділеного білка показує, що для досягнення ефекту додублювання середня молекулярна маса цього білка є надто низькою. З урахуванням викладеного, дослідження [79] було спрямоване на розробку екологічно чистого способу модифікації білка з високою молекулярною масою, який передбачається використати на стадії додублювання напівфабрикату. Мета роботи полягала в тестуванні потенційних модифікацій гідролізованого білка різними дубильними речовинами для створення матеріалів для додублювання. Розроблені засоби були використані в експериментах з додублювання шкіри. За контрольовані показники обрали молекулярну масу застосованих у роботі дубильних речовин й такі характеристики шкіри як щільність, фізико-механічна стійкість, щільність лицьового шару та колір), а також БСК стічних вод. Отримані результати підтвердили доцільність використання гідролізованого білка у поєднанні з глутаровим альдегідом для додублювання-наповнювання, яка полягає в отриманні шкіри високої якості.

Авторами [80] встановлено, що додублювання шкір гідролізованим білком у поєднанні з глутаровим альдегідом та рослинними танідами дозволяє отримати продукцію високої якості, знизити кількість відходів та шкідливе навантаження на навколишнє середовище.

Новий реагент для додублювання синтезували реакцією вільнорадикальної полімеризації бутилакрилату та стиролу з колагеном, одержаним зі шкіряних відходів [81]. Синтезований продукт характеризували за допомогою методів FT-IR, ТЕМ, визначення розміру частинок та деяких інших. Для вивчення можливості застосування цього продукту при наповнюванні (додублюванні) хромових шкір напівфабрикат обробляли за схемою: промивання - нейтралізація - промивання - фарбування - жирування - наповнювання (додублювання танідами). Зменшення витрати танідів з 2,0 до 0 % при наповнюванні (додублюванні) дослідних груп компенсували введенням колагенвмісних продуктів на цій стадії оброблення одночасно з танідами. Крім того, визначали вплив виду, витрати та стадії введення матеріалів на показники міцності шкіри в цілому та її лицьового шару, відносного видовження при напруженні 10

МПа, повітро- та паропроникності, виходу по товщині, площі та об'єму, а також якість покриття на шкірі. На підставі виконаних досліджень встановили доцільність заміни 50 % танідів квебрахо в результаті використання 1,0 % модифікованого продукту К при наповнюванні (додублюванні). При цьому отримали м'які, наповнені шкіри з міцним лицьовим шаром, високими показниками виходу по товщині, площі, об'єму та покриття (адгезія, стійкість до багаторазового вигину та мокрого тертя).

Ще один додублюючий реагент – водорозчинний поліуретановий препарат на основі колагену – одержано полімеризацією з використанням ізоферондисуціанату (IPDI), політетраметилефіргліколя (PTMG, $M_n = 2000$), 1,4-бутандіолу (BDO), диметілопропіонової кислоти (DMPA) і триетиламіну (TEA). Для модифікації поліуретану під час синтезу додавали порошок колагену. Результати дослідження за методами інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FT-IR) та визначення розмірів частинок показали, що одержаний продукт має рівномірний розподіл частинок за розмірами, при цьому середній розмір частинок становить 70 нм. Крім того, після використання синтезованого реагенту для додублювання виявили, що він виявляє не лише хороший наповнювальний ефект, особливо в області пол, а й сприяє підвищенню температури усадки, міцності на розрив та опору розриву [82].

При додублюванні напівфабрикату козлини неіонними мономерами виявили, що рівень взаємодії між ними та колагеном становить близько 65 %. Латексні частинки модифікованої колагенової емульсії мають сферичну та однорідну форму, а їх середній розмір близько 117 нм. Продукти стійкі до дії електролітів. При використанні додублюючого реагенту швидкість потовщення шкіри близько 10 %, ефект фіксації чудовий. Шкіра має гарну стійкість до вологого та сухого тертя, температура усадки до 122 °С. У порівнянні з аналогічними комерційними додублюючими реагентами показники міцності при розтягу та розриві обробленої новими реагентами шкіри вище на 28,5 і 37,8 % відповідно [83].

У КНУТД під керівництвом професора Андрєєвої О.А. досліджено вітчизняні білкові препарати з різним ступенем подрібнення, одержані за технологією Миколаївського шкіряного підприємства ТОВ «ТОМІГ» з голинних відходів та спилку шкур великої рогатої худоби за схемою: дозрівання → гідроліз → сушіння → подрібнення → сортування → пакування. З урахуванням низки позитивних властивостей (особливого амінокислотного складу, спорідненості з колагеном та багатьма хімічними матеріалами, нетоксичності та екологічності) розглянуто один з можливих напрямів використання цих препаратів у шкіряному виробництві: під час рідинного оздоблення. Проведено виробничі випробування з наповнювання хромових шкір для верху взуття подрібненим препаратом замість дефіцитних, дороговартісних іноземних органічних дубителів. У порівнянні з контрольними дослідні шкіри були більш міцними та

наповненими, мали більш високі розкрійні властивості та сортність. Результати роботи рекомендовано впровадити у виробництво, що забезпечить певний економічний ефект за рахунок зменшення матеріальних витрат та покращення якості готової продукції [84].

Шкіряне виробництво створює серйозну загрозу для екології навколишнього середовища, наприклад, через утворення великої кількості хромової стружки, що часто визначає економічну ефективність діяльності підприємств галузі. Тому впровадження «чистих» технологій та переробка відходів має життєво важливе значення. З метою використання у шкіряному виробництві колагенового гідролізату (СН), більш чисто та економічно його одержувати з хімічно модифікованої стружки. Саме таким чином було створено новий білоквмісний реагент (PRA), для чого СН модифікували із залученням акрилових мономерів у вигляді акрилової кислоти, акриламід, н-бутилакрилату та акрилонітрилу. Результати нінгідринової реакції, а також FTIR та DSC показали, що акрилові мономери взаємодіють з поліпептидними ланцюгами колагену з утворенням ковалентних зв'язків; це поліпшує термостабільність гідролізату колагену. Експериментально доведено, що одержаний білковий додублюючий реагент поліпшує поглинання хромового реагента та забезпечує хороші органолептичні властивості, щільність лицьового шару та селективне наповнювання шкіряного напівфабрикату [85].

Метою винаходу [68] було створити спосіб додублювання шкіряного напівфабрикату, що полягає в обробці шкіри водним розчином танідів, у якості яких використали суміш екстрактів пірокатехіну та лузги гречки при співвідношенні 1:2 відповідно і витраті суміші 6,0-7,5 % (від маси напівфабрикату у перерахунку на таніди). Це дозволяє отримати міцні, рівномірно наповнені на всіх топографічних ділянках шкіри.

У роботі [86] наведено результати випробувань шкіри Краст, для додублювання якої використали мінеральні, синтетичні та рослинні дубильні речовини, а також альдегіди. Поглинання, десорбцію та проникність водяної пари (WVP) вивчали за стандартним методом і за методом UTH Radom. Також визначали м'якість, температуру усадки та водостійкість Красту. Результати випробувань показали, що гігієнічні властивості шкіри значною мірою залежать від виду застосованих додублюючих реагентів. Виявлено кореляцію між проникністю водяної пари (WVP) і температурою усадки Красту, відповідність останнього вимогам стандарту.

Bascardit A. зі співавторами [87] проаналізували три типи *гумінових кислот*, які порівняли за вмістом функціональних груп, здатних до взаємодії з білковими речовинами шкіри. Гумінові кислоти є неплавкими аморфними, темнозабарвленими речовинами, що входять до складу органічної маси торфу, бурого вугілля та ґрунту. Це група природних кислот зі спільним типом будови, але з певними відмінностями, залежними від стадії вуглефікації, петрографічного складу та ступеня окиснення. За

хімічною будовою гумінові кислоти належать до високомолекулярних, переважно ароматичних, оксикарбонових кислот. На ранніх стадіях метаморфізму вони містять метоксильні групи. Основою їх структури є конденсовані системи, до складу яких входять аліциклічні та ароматичні кільця, бічні ланцюги, функціональні групи при ядрі та у бічних ланцюгах. Фрагменти структури з'єднані між собою кисневими та метиленовими мітками, а парамагнетизм обумовлений наявністю радикалів арильного або семихінонного типу, стабільність яких забезпечена присутністю полісполучених систем [88]. Авторами [87] встановлено, що структура гумінових кислот аналогічна структурі рослинних танідів. У подальшому визначено можливість використання цих сполук у якості дубильних або додублюючих реагентів.

1.3.3. Дослідження у напрямку удосконалення процесу жирування

Сучасне шкіряне виробництво передбачає проведення багатьох технологічних процесів з використанням широкого асортименту хімічних матеріалів. Це обумовлено потребою у створенні високоякісної шкіри з гарними фізико-механічними, санітарно-хімічними, естетичними властивості [89]. В залежності від хімічної природи та будови застосованих матеріалів суттєво залежать властивості готової шкіри. Особливо це помітно на стадії жирування при використанні матеріалів різного походження, оскільки кожен з них по-різному впливає на шкіряний напівфабрикат. Для досягнення комплексу бажаних властивостей та показників готової шкіри оброблення проводять сумішшю жирів [90]. Наприклад, для підвищення об'ємного виходу та покращення експлуатаційних властивостей готової шкіри напівфабрикат жирують композицією риб'ячого, сульфованого риб'ячого та синтетичного жирів при їх співвідношенні, мас. %: риб'ячий жир – 10; сульфований риб'ячий жир – 40; синтетичний жир – 50. Додатково до композиції додають деревно-смоляний інгібітор у кількості 0,5-2,0 %. При цьому загальна витрата жиру становить 6-8 % від маси струганих шкір. Сумісне використання жирувальної композиції та інгібітору покращує дифузію та рівномірність розподілу жиру в товщі дерми, за рахунок чого підвищується міцність шкіри при розтягу. Внаслідок утворення поперечних зв'язків між колагеном та фенольною частиною інгібітору підвищується об'ємний вихід шкіри [91].

У [92] рекламується низка таких сучасних матеріалів фірми Stahl's як: Salem PE – засіб для жирування на основі складного ефіру фосфору; Salem HSP – синтетичний жир; Salem LCN – лецитинвмісний жир, Corilene CP-MF – засіб, призначений для м'якшення та додублювання шкір. Зазначено високу ефективність цих матеріалів щодо виготовлення м'яких і світлостійких шкір

Фахівцями фірми TFL розроблено новий аніонний продукт Coripol ALF на основі лецитину для жирування м'яких шкір. Продукт, який містить у своєму складі синтетичні та природні жирувальні речовини, має низьку в'язкість, гарну стійкість, підвищені показники термо- та світлостійкості [93].

У хімічному концерні BASF (Німеччина) розроблено лінію сучасних матеріалів для жирування шкір, у тому числі продукти Lipoderm Licker 1C та Liramin Licker NO. До переваг першого продукту, одержаного на основі риб'ячого жиру, можна віднести здатність до утворення стійкої емульсії й надання шкірі таких цінних властивостей як міцність, м'якість, еластичність, наповненість та шовковистість. Liramin Licker NO, який має густу пастоподібну консистенцією білого кольору, характеризується здатністю до розведення у холодній воді з одержанням стійких емульсій. Оскільки препарат стійкий до дії світла та не забарвлює шкіру, його можна застосовувати для виробництва білих та світлих шкір мінерального, рослинного та синтетичного способу дублення. У разі рослинного дублення Liramin Licker NO жирує лише поверхню напівфабрикату, що забезпечує гнучкість та еластичність шкіри. У випадку суміщеного дублення-жирування мінеральними дубителями Liramin Licker NO повністю забезпечує прожирування напівфабрикату та надає стійкості поверхні до стирання у барабані з незначною кількістю води [94].

Для жирування шкір для головних уборів та одягу німецькою фірмою TRUMPLER розроблено ефективний синтетичний препарат Trupol RDN, який володіє стійкістю до світла та пожовтіння, дії солей та кислот, робить шкіри м'якими та шовковистими. Разом з тим, нестабільність Trupol RDN в присутності сполук хрому виключає можливість його використання для оброблення напівфабрикату хромового дублення. Тією ж фірмою для шкір пастельних та білих тонів розроблено жирувальний препарат Truposol GXS на основі сульфатованих естерів синтетичних жирних кислот, який достатньо швидко поглинається напівфабрикатом і фіксується колагеном, що сприяє проведенню сушильно-зволожувальних процесів та заключного оздоблення. Використання препарату дає змогу одержати м'які, наповнені шкіри [95].

Ще одна фірма з Німеччини – Lanxess розробила універсальний препарат на базі поліамідної карбонової кислоти, що може застосовуватись у виробництві всіх видів шкір. До явних переваг нового препарату можна віднести прискорення процесу жирування, а також надання шкірі підвищеної стійкості до дії тепла та світла [96].

У роботі [97] розглянуто підвищення енергоефективності післядубильних технологій шляхом суміщення процесів наповнювання та емульсійного жирування в присутності матеріалів поліфункціональної дії у вигляді жирувально-мінеральних композицій. Ефективність використання таких композицій званою мірою визначається їх агрегативною стійкістю, що суттєво залежить від розміру, форми та заряду мінеральних частинок. Автором запропоновано отримання агрегативно стійких аніонних

мінеральних дисперсій шляхом впливу лужних пептизаторів для підвищення дисперсності частинок мінералу та вирівнювання його поверхневого електричного заряду. Отримано жирувально-мінеральну композицію (ЖМК), що включає суміш природних жирів та олій (соняшникова олія, риб'ячий жир та яловичий жир, одержаний з жировмісних відходів шкіряного виробництва).

Розроблено технологію емульсійного жирування (рис. 1.1), яка включає оброблення шкіряного напівфабрикату ЖМК при рідинному коефіцієнті 1,0, температурі 55 °С. Для шкір кольорових та незафарбованих допускається проведення жирування у новому робочому розчині, для шкір чорного кольору – у відпрацьованому фарбувальному. Витрата ЖМК – 7,0 % від маси струганого напівфабрикату (у перерахунку на 100 %-вий жир). Через 50 хв жирування в барабан вводять мурашину кислоти у кількості 0,5 % від маси струганого напівфабрикату у вигляді 10 %-ого розчину і продовжують оброблення ще протягом 20 хв. Після жирування провели такі процеси як промивання, фарбування та ще одне промивання.

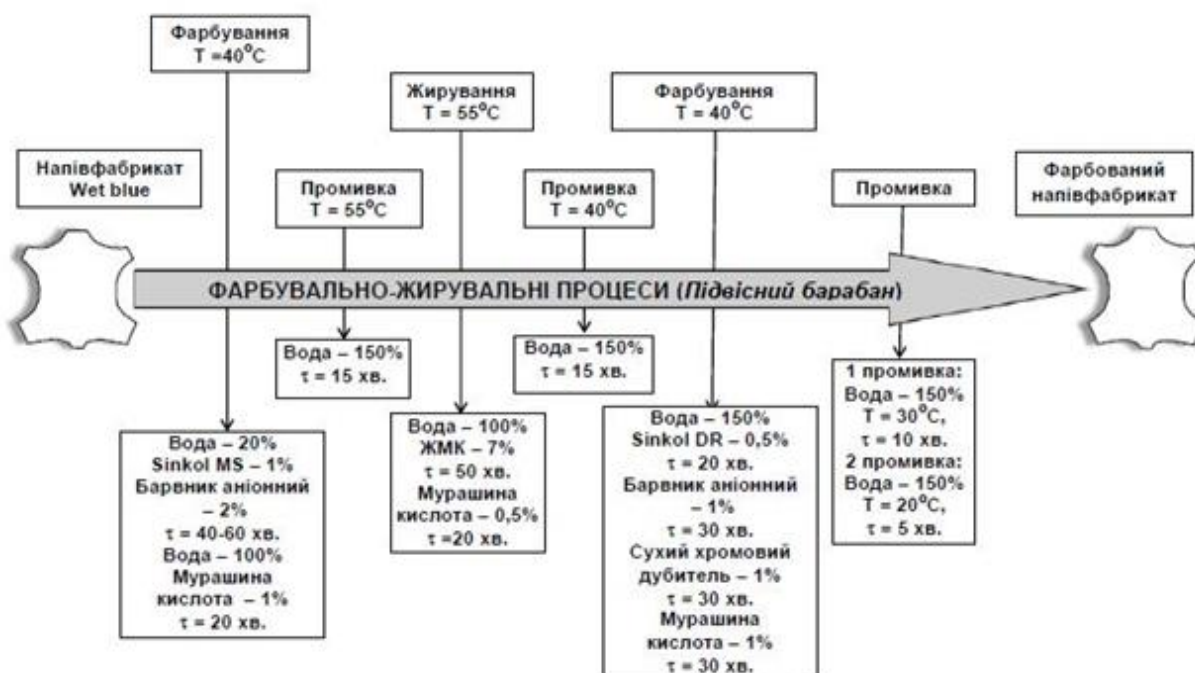


Рис. 1.1. Технологічна схема емульсійного жирування шкір [97]

З урахуванням позитивних результатів використання для емульсійного жирування напівфабрикату розроблених жирувально-мінеральних композицій, у їх складі використали твердий емульгатор сумісно з олеїною кислотою і твердими парафінами [98, 99], що дозволило отримати жирувально-мінеральну композицію гідрофобну (ЖМКГ) та розробити технологію жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату у виробництві шкіряних матеріалів підвищеної водостійкості [100].

За рахунок суміщення технологічних процесів жирування і мінерального наповнювання розроблені технології сприяють економії енергетичних і природних ресурсів, забезпечують підвищення ефективності використання сировини на 3,1-5,0 %, сортності готової продукції на 0,1-0,3 %, дозволяють зменшити витрати на хімічні матеріали, розширити асортимент матеріалів для рідинного оздоблення шкір, скоротити або замінити використання дорогих жирувальних матеріалів.

Для надання шкірам високих пружно-пластичних властивостей автори [101] пропонують обробляти напівфабрикат складом, що містить ліпідний екстракт, емульгатор, хлоровані парафіни та ефіри синтетичних жирних кислот (СЖК) у співвідношенні, мас. %: ліпідний екстракт – 10,0-15,0; емульгатор – 15,0-20,0; хлоровані парафіни (вміст хлору 24-32 %) – 35,0-50,0; ефіри СЖК – 25,0-30,0. У якості ліпідного екстракту використовують хлорований екстракт «Candida Guilliermondii» з вмістом не менше 60 % фосфорвмісних речовин, як емульгатор – сульфований рибувчий жир. Завдяки наявності хлорованих парафінів, здатних підвищувати дисперсність частинок жиру, композиція рівномірно розподіляється в структурі напівфабрикату. Присутність інших компонентів забезпечує одержання м'яких, еластичних шкір з гарними експлуатаційними властивостями. При використанні складових композиції у менших кількостях бажаний результат не досягається, оскільки шкіра набуває сухості; при використанні складових у більших кількостях утворюється велика кількість надлишкового жиру, що погіршує проведення подальших технологічних процесів. Не забезпечуються бажані властивості шкіри і у разі включення до складу композиції лише ліпідного екстракту у кількості 40,0-80,0 мас. % та емульгатора у кількості 20,0-60,0 мас. % [102].

Для одержання еластичної, м'якої шкіри пропонується обробляти шкіряний напівфабрикат жирувальним складом, що містить талеве та мінеральне масла, емульгатор, хлоровані парафіни і жирні кислоти рослинного походження при такому співвідношенні компонентів, мас. %: талеве масло – 9-10; мінеральне масло – 31-32; емульгатор – 7-8; хлоровані парафіни – 18-22; жирні кислоти – 31-32. Завдяки присутності жирних кислот шкіра набуває м'якості та еластичності, а взаємодія парафінів з колагеном покращує її фізичні та механічні показники [103].

Для виробництва м'якої еластичної шкіри до жирувальних складів можна включати рицинову олію. Як показали результати експериментальних досліджень [104], показники питомої ваги, заломлення, кислотного, йодного числа та числа омилення цілком відповідають технічним вимогам.

У роботі [105] досліджували можливість оброблення шкіряного напівфабрикату композицією на основі олії з насіння каранджи, у складі якої міститься унікальний флаваноїд каранджи. Композицію приготували шляхом сульфатування олії з додаванням гідроксиду натрію для

забезпечення величини рН 5,0. Після жирування напівфабрикату козлини отримали шкіри з гарними фізико-механічними властивостями.

Позитивно впливає на властивості шкіряного напівфабрикату і жирування емульсією на основі модифікованої пальмової олії, яку попередньо амінували диетаноламіном в присутності метоксиду натрію, модифікували силіконовим маслом, яке містить кінцеві гідроксильні групи, потім етерифікували малеїновим ангідридом, а отриманий наприкінці продукт додатково обробляли бісульфітом натрію. В результаті отримали якісну емульсію для жирування одягових шкір, оскільки готові шкіри мали хорошу еластичність та наповненість [106].

Згідно дослідження [107], розширити асортимент хімічних матеріалів можна шляхом введення до складу емульсії, призначеної для жирування шкір, яловичого жиру, одержаного з перероблених відходів. Використання нової композиції дозволяє не лише інтенсифікувати технологічний процес, а й підвищити вихід шкір по площі і товщині на 5,0-6,0 і 3,7-4,9 % відповідно, покращити їх деформаційні та гігієнічні властивості

У патенті України № 23194 [108] пропонується жирувати напівфабрикат жирами різного походження: соняшниковою та рициновою олією, риб'ячим, яловичим та синтетичним жиром, мінеральним маслом. Після такої оброблення готова шкіра, у порівнянні з аналогом, має більш високі якісні та експлуатаційні показники, більший вихід по площі.

За результатами комплексного дослідження структурних змін дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних речовин професори КНУТД Мокроусова О.Р. і Данилкович А.Г. запропонували нову композиція для жирування шкір, яка одержана на базі жиру, води та емульгатора у вигляді бентоніту, модифікованого карбонатом та алкілсульфонатом натрію, при такому співвідношенні компонентів, мас. %: жир – 24,0-25,0, бентоніт – 3,7-4,8, карбонат натрію – 0,19-0,24, алкілсульфонат натрію – 0,75-0,96, вода решта. Для покращення емульгувальної здатності передбачається можливість додавання неіоногенної поверхнево-активної речовини. Використання модифікованої дисперсії бентоніту, на думку авторів, допомагає пролонгувати стійкість композиції у часі, забезпечити більш глибоке проникання та рівномірний розподіл жиру всередині дерми, підвищити вихід напівфабрикату по площі, поліпшити якість готового продукту [109].

Автори винаходу [110] пропонують обробляти напівфабрикат 20,0-50,0 мас. % жирувального препарату, що є сумішшю мінерального масла та синтетичного жиру у співвідношенні 2:3; 5,0-15,0 мас. % органічного дубителя як емульгатора, решта вода. Проте, виготовлена за таких умов шкіра виявляється недостатньо наповненою та м'якою.

Для одержання еластичних й водночас міцних шкір у патенті [111] пропонується нове технічне рішення, суть якого полягає у додатковому жируванні дерми катіонним жиром (Капрі Ж) з подальшою фіксацією сіллю мурашиної або оцтової кислоти разом з диетилентриаміном у

кількості 2,0-4,0 % від маси струганих шкір. Завдяки цьому створюються умови для глибокої та рівномірної дифузії жиру всередині дерми, що сприяє суттєвому покращенню якості готового виробу. Бажаний результат не досягається при відхиленні від вказаних витрат солі, оскільки при витраті солі менше 2,0 % жир не фіксується в дермі, а при витраті понад 4,0 % ефект фіксації знижується. У випадку фіксації лише мурашиною кислотою не досягається рівномірний розподіл жиру в дермі через різку зміну рН верхніх шарів, що, у свою чергу, знижує якість шкіри.

Згідно з винаходами [112-113] для покращення властивостей готової шкіри на напівфабрикат спочатку наносять полімер, масло або жир у кількості до 10 %, а у подальшому обробляють стисненим діоксидом вуглецю при температурі менше 25 °С і тиску нижче 70 бар. За допомогою діоксиду вуглецю жир рівномірно розподіляється в шкірі, а його надлишок з неї видаляється. В результаті досягаються високі показники шкіри, наприклад, тягучості в результаті підвищення незлипання молекул.

Відомий спосіб жирування шкіри [114] полягає у введенні до складу композиції таких компонентів, мас. %, як: емультал (виконує функцію емульгатора) – 10-25; сульфований риб'ячий жир – 13-20; електролітостійка жирувальна емульсія – 55-77. У якості емульсії використовують універсальні пасти С та Н, Комбі С, пасту ВНИИЖ. Після такої оброблення покращуються фізико-механічні показники шкіри.

Для підвищення якості шкір та зменшення забруднення стічних вод напівфабрикат можна жирувати композицією на основі синтетичних препаратів (мінеральні масла, хлоровані парафіни), що замінюють жири, та природних жирів з використанням кольорового пігменту при співвідношенні, мас. %: жирувальний препарат – 80-95; пігмент – 5-20. Включення до складу композиції пігменту з розміром частинок до 25 мкм дозволяє йому разом з жиром дифундувати в шари дерми і зв'язуватися з колагеном. Використання цього способу дозволяє якісно проводити жирування без замащення шкіри, а також прискорити процес фарбування [115].

Для підвищення якісних показників шкіри також пропонується спосіб [116], за яким оброблення проводять жиром при витраті 4,0-5,0 % з додаванням неіоногенного емульгатора та вуглеводнів ряду $C_{12}-C_{40}$. Додатково шкіру обробляють водними розчинами поліметакрилату, поліметилсілоксану, діамідами дикарбонових кислот ряду $C_{12}-C_{20}$. Завдяки такому складу емульсія глибше та у більшій кількості дифундує всередину дерми. Присутні у складі вуглеводні характеризуються жирувальною дією, що знижує витрату жиру на 50 %. В результаті оброблення вирівнюються та наповнюються топографічні ділянки, покращуються властивості готових шкір.

Для отримання еластичної шкіри з великим виходом по площі у роботі [117] пропонується взагалі змінити технологічний процес, а саме: після нейтралізації передбачається м'якшення ферментами з додаванням 0,5-0,7 % жирувального препарату, а вже потім жирування та наповнювання напівфабрикату органічними дубителями. При

використанні меншої кількості жиру не досягається рівномірний розподіл дубителів в структурі, що призводить до утворення жорсткої шкіри з невеликим виходом по площі. Надмірна кількість жиру знижує ефективність дії ферментів.

На думку авторів [118-119], для виготовлення якісної шкіри перед жирування слід проводити додублювання-наповнювання рослинними, синтетичними та акриловими дубителями при температурі 30-35 °С. Сам процес жирування доцільно проводити при температурі 60-65 °С з використанням композиції, до складу якої входять, %: природний жир (олія соняшникова або риб'ячий жир) – 1,7-2,0; кислота мурашина (85 %-ова) – 2,0-2,5; алкен-малеїновий полімер (100 %-вий) – 4,0-4,5. Для фіксації реагентів у два прийоми вводяться алюмокалієві галуни при витраті 0,3-0,4 % з додатковим застосуванням натрію формиату (витрата 0,3-0,4 %)

У роботі [120] для покращення властивостей та сповільнення пліснявіння виробу шкіряний напівфабрикат обробляли жирувальним складом, до якого додатково ввели фунгіцид. У якості останнього використали 6,0 %-вий розчин N¹-хлор-метилбензimidазолу при витраті 0,2-0,5 % від віджатої маси шкір. Напівфабрикат жирували композицією при витраті 20-22 % протягом 1,5-2,5 год за температури 70-80 °С. Скорочення тривалості оброблення не забезпечує бажаний ефект через недостатнє проникнення композиції всередину напівфабрикату. Надмірна тривалість хоча і сприяє повному проникненню та відпрацюванню жиру, але не впливає на органолептичні властивості готової шкіри

Завдяки процесу жирування шкіра може стати не лише пластичною та наповненою, а ще й вогнестійкою. Для цього до складу композиції вводять 20-50 % модифікованого природнього жиру, 5-20 % нейтральної рослинної олії, 5-20 % емульгатора та 5-25 % органічної сполуки фосфору загальної формули $R\{1\}-(O)[a]-[R\{2\}-(O)[b]-P(O)[d]-[-(O)[c]-R\{3\}]$ [129].

1.4 Розроблення концептуального підходу до формування функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку

Важливою передумовою створення конкурентоспроможної продукції взуттєвого виробництва, зокрема виробів з натуральної шкіри, є запровадження інновацій у сфері їх конструювання і технології виготовлення. Тому актуальним є пошук нових підходів до покращення та розширення асортименту взуття, який би за усіма ознаками відповідав зростаючим потребам населення.

Пошук нових напрямів покращання споживчих властивостей взуття є перспективною сферою діяльності всіх учасників ринку – дизайнерів, технологів, матеріалознавців, товарознавців та інших зацікавлених фахівців [122-123], оскільки потреби споживачів у якісних товарах постійно зростають і змінюються. Наслідком наукового пошуку у сфері розроблення таких виробів є постійно зростаючий комплекс інновацій, впровадження яких дозволяє

суттєво поліпшити їх споживчі характеристики за рахунок досягнення оптимального балансу у системі «вартість-довговічність». Для створення такого балансу необхідно дотримуватися максимальної відповідності виробів потребам споживачів. При розробці взуття цього можна досягти в результаті створення проекту нового виробу шляхом задоволення антропометричних, анатомічних та фізіологічних вимог, які так чи інакше відображаються у формі та розмірах затяжної колодки, властивостях матеріалів верху та низу взуття, технології його виготовлення [124].

Вирішення питань поліпшення якості та розширення асортименту взуття можливе за умов комплексного дослідження проблем вдосконалення конструкції та технології виробництва, а також використання нових матеріалів та їх безпечного впливу на здоров'я людини. Комплекс вимог до матеріалів залежить від функціонального призначення, параметрів технологічних процесів виробництва та умов експлуатації взуття. Крім того, їх використання має бути економічно доцільним [125].

Зростаючі вимоги споживачів щодо комфорту мотивує виробників до розроблення взуття з оптимальним тепловим комфортом, що значно впливає на підбір матеріалів для верху взуття та вкладних устілок [126]. Сприйняття температури, вологості та комфорту у взутті знаходиться у лінійній залежності від індивідуальних особливостей (статі, віку) і типу діяльності споживачів [127].

Питання теплового комфорту взуття є одним з найважливіших аспектів його використання [128]. Ноги людини належать до тих органів, які не підтримують свою температуру на рівні температури тіла. В умовах підвищеної температури навколишнього середовища стопа легко нагрівається, а при низьких температурах швидко охолоджується і стає найхолоднішим органом тіла. Передбачається, що температура поверхні шкіри людини коливається в межах від 28 до 34 °С, і це також граничні значення фізіологічної температури стопи. У разі відносної вологості оптимальні значення повинні бути в межах від 60 до 65 % [128]. Навіть невеликі відхилення від вказаних значень викликають захисну реакцію організму: відчуття холоду або надмірне потовиділення [128-130]. Система саморегулювання стопи відносно добре розвинена у невеликому діапазоні в порівнянні з іншими частинами тіла, наприклад, шкірою обличчя або тулубом. Це означає, що в умовах високої температури нога легко прогрівається і є місцем з найвищою температурою. Аналогічне явище має місце у холодному середовищі. Холодні терморецептори розташовані у верхньому шарі шкіри, а теплові – дещо глибше. Підраховано, що існує від трьох до шести холодних рецепторів і лише один нагрівання на 1 см² поверхні шкіри стопи. Важливим аспектом є й те, що відхилення від оптимальної температури повільніше реєструються у центральному сенсорному центрі, розташованому в корі головного мозку. Як наслідок, маємо справу з ситуацією високої втрати тепла через стопу перед

активацією механізму терморегуляції [131]. Поверхня стоп становить лише близько 2 % поверхні тіла, але, незважаючи на зниження температури навколишнього середовища до 10 °С, інтенсивність втрат тепла стопами у чотири рази перевищує кількість тепла, що втрачається [132].

Таким чином, для забезпечення теплового комфорту підбір матеріалів при виготовленні взуття повинен здійснюватися з урахуванням вищезазначених фізіологічних особливостей чоловіків та жінок. За результатами дослідження [133] чоловіки пітніють удвічі більше, ніж жінки, при однаковій руховій активності. Найбільша секреція поту спостерігалася від щиколоток з медіальної сторони до тильної частини стопи. Це потрібно враховувати при раціональному проектуванні взуття та підборі матеріалів для його виготовлення.

У роботі Kuklane K. [134] зазначено, що при використанні взуття у холодних кліматичних умовах неможливо задовольнити всі вимоги споживача (ізоляція, гідроізоляція, паропроникність, сушіння тощо). Важливим є визначення умов використання взуття, тому вже на стадії його проектування й підбору матеріалів до нього необхідно враховувати роботу системи «нога-шкарпетка-взуття» й розуміти, за яких кліматичних умов його будуть застосовувати: при температурі понад +5 °С, або у діапазоні від +5 до -10 °С, або при температурі менше -10 °С.

Дотримання вимог забезпечення теплового комфорту також є однією з основних вимог до взуття для людей похилого віку поряд з забезпечення постуральної стабільності при його використанні [135-136]. Серед людей похилого віку поширений синдром вікової стопи у вигляді комплексу анатомо-функціональних порушень, які розвилися з віком на тлі атрофічних й патологічних змін кісток і суглобів, периферійних нервів і судин, шкіри та м'яких тканин, що призводить до порушення основних функцій стопи та обмеження пересування. Вікові зміни стоп виникають через порушення кровообігу, що впливає на терморегуляцію нижніх кінцівок [137]. Тому при розробці та виготовленні взуття для даної категорії населення необхідно дотримуватися умов забезпечення комфорту внутрішньої форми взуття за рахунок її відповідності антропологічним, анатомо-фізіологічним особливостям та оптимізації конструкції взуття для людей похилого віку [138-139], а також доцільним пошуком матеріалів, які б забезпечували функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття людей похилого віку.

Інтерес до вивчення проблем, пов'язаних зі стопами людей похилого віку, обумовлений тим, що в Україні майже 21 % від загальної кількості населення припадає на людей віком понад 60 років і вже до середини ХХІ століття очікується підвищення цього показника до 38 %. Оскільки з віком фізіологія людини набуває небажаних змін, які виявляються у погіршенні кровообігу, теплообміну та біомеханіки руху стопи, виникає нагальна потреба у взутті для людей похилого віку, яке за своїми конструкцією та властивостями, характеристиками застосованих матеріалів відповідає всім функціонально-експлуатаційним вимогам та сподіванням споживача. Тобто,

забезпечувати збереження природної форми стопи, її правильне функціонування, а також відповідний потребам організму літньої людини водний і тепловий баланс.

У відповідності до ДСТУ 26167:2009 (Взуття повсякденне. Загальні технічні умови) конструктивні особливості взуття для людей похилого віку повинні відповідати наступним:

- конструкція заготовки верху взуття повинна передбачати мінімальну кількість швів;
- не допускаються в конструкції заготовки верху шви в пучковій частині взуття;
- з'єднання внутрішніх деталей взуття не повинні утворювати потовщень, що шкідливо діє на стопу;
- не допускається виготовляти взуття, заготовка верху якої складається з ремінців;
- взуття має бути щільно закріплене на нозі за допомогою шнурків, пряжок, гумок, застібки «блискавка» та ін.;
- звадники у взутті повинні бути асиметричними (з подовженим внутрішнім крилом) та формованими, якщо виконані з картону;
- взуття слід виготовляти з м'якою (амортизуючою) прокладкою по всій опорній поверхні устілки. Допускається за узгодженням виробника та споживача виготовляти взуття з м'якою (амортизуючою) прокладкою в п'яткової-геленкової частини поверхні основної устілки в зимовому взутті, товщиною 2,0-3,5 мм. Допускається виготовляти взуття з профільованими устілками із застосуванням амортизуючих матеріалів і конструкцій дозволених державними органами охорони здоров'я;
- не допускається застосування гуми кожволон в осінньо-весняному та зимовому взутті;
- для зовнішніх деталей верху дозволяється використовувати шкіру та текстильні матеріали, що відповідають нормативній документації.

Але перелічені особливості до взуття людей похилого віку частково задовольняють вимоги споживачів.

Відомо, що одним з найбільш об'єктивних методів обґрунтованого вибору конструкції та матеріалу на створюваний виріб є метод експертного опитування. При розробленні нового виду взуття таке опитування має проводитися у два етапи. На першому етапі встановлюються вимоги до виробу з урахуванням його основних і допоміжних функцій, особливостей умов експлуатації, на другому – за допомогою ранжування розробляється номенклатура показників якості матеріалів для виготовлення взуття, встановлюється їх значущість [140].

Під час проведення дослідження у якості експертів вибрали працівників кафедри конструювання і технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну, а також потенційних споживачів взуття – людей похилого віку.

Проводили чотири експертні опитування:

– *перше опитування* – з метою визначення вагомості факторів – показників, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку, шляхом залучення експертів-фахівців (Додаток В);

– *друге опитування* – для визначення вагомості показників, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку, шляхом залучення експертів-потенційних споживачів (Додаток Г);

– *третє опитування* – для визначення вимог до взуття та матеріалів для виготовлення взуття для людей похилого віку, які висуваються потенційними споживачами (Додаток Д);

– *четверте опитування* – для визначення вагомості обраних показників властивостей матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку з метою формування номенклатури показників якості (Додаток Е).

Експертне опитування [139] літніх людей показало на необхідність використання натуральних шкір для верху взуття з покращеними фізико-механічними та гігієнічними властивостями для забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку.

Дотримання умов комфорту та захисту ніг від зовнішніх впливів це необхідна норма, яка регламентується європейськими та міжнародними стандартами при виготовленні взуття. У Португалії проводяться комплексні дослідження [141-142], спрямовані на підвищення комфорту існуючого взуття шляхом використання нових та інноваційних матеріалів для виготовлення спеціальних вкладних устілок для взуття.

Результати дослідження [143] показують, що вибір конструкції взуття впливає на відчуття комфорту, втому, енерговитрати і травми потенційної групи споживачів. Але підбір раціонального взуття суттєво не впливає на зменшення факторів ризику. Покращити відчуття комфорту можна за рахунок спеціальних вкладних устілок з прогнозованими властивостями.

Використання індивідуальних вкладних устілок також рекомендується для взуття для збільшення площі поверхні, яка підтримує вагу тіла і рівномірно розподіляє її по всій площі плантарної поверхні стопи, що зменшує тиск на стопу робітника від 6 до 28 % [144]. У якості альтернативи індивідуальних устілок у роботах [145-146] пропонується використовувати спеціальні вкладні устілки з масажним ефектом для стимулювання рефлексорних зон стопи.

Перспективність застосування вкладних устілок спеціальної конструкції та матеріалів для них розглядається і у роботі [147].

Матеріал вкладної устілки є важливим фактором, що визначає гігієнічні властивості взуття та впливає на відчуття комфорту споживача. Проведені Serweta W. дослідження [148] підтверджують те, що устілки з натуральної шкіри мають кращі гігієнічні властивості, ніж устілки із шкіряного картону «Техон» або композитної шкіри «Саламандра».

Висновки

В розділі розглянуто найбільш поширені шкірматеріали природного та штучного походження, які знайшли застосування при виготовленні верху взуття. З урахуванням функціонально-експлуатаційних та виробничо-економічних вимог до взуття виокремлено низку показників властивостей шкір для верху взуття: *а)* для натуральних шкір це межа міцності при розтягу, напруження при появі тріщин лицьового шару, відносне видовження при заданому напруженні, паропроникність, водопомокання у динамічних умовах, гігроскопічність; *б)* для штучних шкір – межа міцності при розтягу, відносне видовження при розриві, жорсткість, паропроникність, вологовіддача та гігроскопічність.

Шляхом використання двох незалежних статистичних методів – багатокритеріальної компромісної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції та комплексного оцінювання у вигляді графічно-числового методу «багатокутника» – виявлено доцільність використання шкірматеріалів природного походження (натуральної шкіри), що найбільш здатні забезпечити функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття, або – неприродного походження (штучні шкіри) для верху взуття в комбінації з підкладкою із натуральної шкіри.

На підставі огляду новітніх ідей у галузі технології однієї з найважливіших стадій формування структури і властивостей натуральних шкір – рідинного оздоблення – встановлено, що всі вони переважно спрямовані на способи одержання ефективних хімічних матеріалів на базі природних і модифікованих жирів, полімерів, синтанів, гумінових кислот та колагену для жирування, додублювання-наповнювання, а також на способи (технології) реалізації нових матеріалів у цих процесах.

Огляд новітніх розробок у сфері технологій взуття свідчить про те, що основними трендами їх удосконалення на етапі забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог залишаються:

- забезпечення комфорту споживача за рахунок відповідності внутрішньої форми взуття його антропологічним та анатомо-фізіологічним особливостям;
- персоніфікація виробу до індивідуальних потреб споживача;
- використання нових та інноваційних матеріалів з покращеними функціонально-експлуатаційними характеристиками.

Взуття для людей похилого віку виготовляють у відповідності до діючих нормативних документів, що частково задовольняє вимоги літніх людей. Для більш повного визначення потреб людей похилого віку проведено експертне опитування фахівців та споживачів даної вікової категорії й встановлено ті вагомні фактори, які забезпечують функціонально-експлуатаційні вимоги до даного виду взуття: його конструкція та спосіб кріплення на нозі, а також якість матеріалів верху – вони повинні мати гарні фізико-механічні, теплофізичні та гігієнічні властивості.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Загальна методологія дослідження

Загальна методологія наукового дослідження являє собою сукупність прийомів його виконання, яка включає низку взаємопов'язаних етапів: формулювання теми, мети та завдань дослідження; накопичення наукової інформації за обраною темою; проведення теоретичного та експериментального дослідження; формулювання висновків та рекомендацій [1] (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Узагальнена схема наукового дослідження

2.2. Методи дослідження властивостей матеріалів

При постановці наукового дослідження велике значення має обґрунтований вибір його методів, які становлять інструмент у добуванні фактичного матеріалу і виступають необхідною умовою досягнення поставленої у дисертації мети [149].

Для вирішення запланованих завдань у роботі використано комплекс методів наукового пізнання, зокрема, аналізу, моделювання, спостереження, вимірювання, експерименту [35, 150], що дало змогу отримати достовірні експериментальні дані та закономірності.

Під час роботи користувались показниками, які найбільш повно можуть охарактеризувати об'єкт та предмет дослідження. Так, наприклад, при досліджуванні жирувальних матеріалів за їх показники обрані масова частка вологи, густина, в'язкість, хімічні константи (кислотне число, йодне число, число омилення, ефірне число), рН 5 %-вої емульсії та її стабільність у часі. Властивості натуральних шкір оцінювали за показниками хімічного складу (масова частка вологи, голинної речовини, оксиду хрому, зв'язаного та незв'язаного жиру, рН хлоркалієвої витяжки) та фізико-механічних випробувань (товщина, площа, об'ємний вихід, температура зварювання, межа міцності при розтягу, напруження при утворенні тріщин лицьового шару, відносне видовження при розриві та напруженні 10 МПа, повітро- та паропроникність, пористість, час всмоктування краплі води і т.і.). Екологічну безпеку виконаного розроблення встановлювали на підставі аналізу відпрацьованих розчинів, для чого визначали їх ступінь відпрацювання, показники ХСК (хімічне споживання кисню), БСК (біохімічне споживання кисню) та деякі інші.

При встановленні кількісних значень показників властивостей застосованих у роботі матеріалів різної природи використано стандартні, загальноприйняті та сучасні методи дослідження (інфрачервоної спектроскопії, електронної скануючої мікроскопії, спектрофотометрії) [35, 151-159] (табл. 2.1-2.3).

Таблиця 2.1

Характеристика сучасних методів дослідження

Метод	Прилад	Показник	Відносна похибка, %
Потенціометричний	Потенціометр РН-013М (РАТЕСН, КНР)	рН; температура	± 1,0
Реологічний	Віскозиметр капілярний ВПЖ-4 (АКВІЛОН, Росія)	В'язкість	± 5,0
Фотоколориметричний	Спектрофотометр ULAB 102UV (КНР)	Концентрація речовин у розчинах	± 2,0
ІЧ-спектроскопічний	Спектрофотометр TENSOR 37 (BRUCER, Німеччина)	Оптична густина	± 2,0
Мікроскопічний	Мікроскоп оптичний Полам Л-213 (ЛОМО, Росія)	Мікроструктура та профарбування дерми	± 2,0
	Скануючий електронний мікроскоп SEM JSM-6490-LV, GEOL (Японія)	Мікроструктура дерми	± 1,0

Частина випробувань формостійкості натуральних шкір, призначених для виготовлення деталей взуття, проведено за авторською методикою.

Для отримання об'єктивних, достовірних та відтворюваних даних задіяно обчислювальну техніку, комп'ютерне моделювання. Так, для визначення раціональних параметрів процесу рідинного оздоблення застосовано метод повного факторного експерименту типу 2^n . Комплексне оцінювання якості хімічних реагентів та шкір здійснено з використанням узагальненої цільової функції та графічно-числового методу (методу «багатокутника»). Результати експериментальних досліджень оброблено за методами математичної статистики з використанням програм Microsoft Excel, Statistica 6.1 [160].

Визначення складу та властивостей хімічних матеріалів (реагентів) або сумішей виконували, користуючись хімічними, фізичними та фізико-хімічними методами аналізу, які ґрунтуються на проведенні хімічних реакцій, вивченні фізичних властивостей або вимірюванні фізичних констант досліджуваних речовин. Методи дослідження основних хімічних матеріалів (реагентів) наведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні методи дослідження хімічних матеріалів (реагентів)

Метод	Нормативна документація (першоджерело)
Визначення рН	[151]
Визначення активності	[151]
Визначення вмісту вологи	[151]
Визначення вмісту сухого залишку	[151]
Визначення стійкості емульсії жиру у часі	[151]
Визначення в'язкості	[151]
Визначення густини	[151]
Визначення вмісту жиру	[151]
Визначення кислотного числа	[151]
Визначення йодного числа	[151]
Визначення ефірного числа	[151]
Визначення числа омилення	[151]

Рішення багатьох технологічних проблем, що забезпечують виробництво якісного взуття, пов'язане зі знанням властивостей матеріалів верху. Тому для оцінки технологічної придатності шкір обов'язковим є випробування на стадії вхідного контролю за ГОСТ 938.11-88 і ГОСТ 29078-91 і визначення вищевказаних показників [163].

Основні методи дослідження шкір наведені у табл. 2.3. Формування структури дерми оцінювали на підставі таких розрахункових показників, як вихід за площею, товщиною та об'ємом [151,153].

Основні методи дослідження натуральних шкір

Метод	Нормативна документація (першоджерело)
<i>1</i>	<i>2</i>
Підготовка та відбирання проб	ISO 2418:2017
Визначення вмісту вологи	ISO 4684:2005
Визначення мінеральних речовин (золи)	ДСТУ ISO 4047:2006
Визначення вмісту оксиду хрому	ISO 5398-1:2007
Визначення вмісту речовин, що розчиняються в органічних розчинниках (дихлорметані)	ДСТУ ISO 4048:2006
Визначення вмісту азоту (голиної речовини)	ДСТУ ISO 5397:2006
Визначення температури зварювання	ГОСТ 938.25-73
Визначення товщини	ДСТУ ISO 2589:2005
Вимірювання площі	ДСТУ ISO 11646:2005
Визначення об'ємного виходу	[151,153]
Визначення уявної щільності	ISO 2420:2002
Визначення пористості	[151]
Визначення межі міцності при розтягу	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення межі міцності лицьового шару	ДСТУ ISO 3378:2005
Визначення відносного видовження при розриві	[151]
Визначення подовження під час напруження 10 МПа	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення повітропроникності	[151]
Визначення паропроникності	ISO 14268:2008
Визначення адгезії покриття до шкіри	ДСТУ 3890-99
Визначення стійкості покриття: – до сухого та мокрого тертя	ГОСТ 938.29-77
– згинання флексометричним методом	ДСТУ ISO 5402:2007
Визначення товщини покривної плівки	[151]

<i>1</i>	<i>2</i>
Визначення рН хлоркалієвої витяжки	ДСТУ ISO 4045-2001
Визначення часу всмоктування краплі води	[151]
Визначення водопромокання у динамічних умовах	[151]
Визначення формостійкості	[164]
Визначення теплозахисних властивостей	[165]

Експериментальні дослідження з удосконалення технології виробництва натуральних шкір виконували в умовах навчально-наукової лабораторії кафедри біотехнології, шкіри та хутра «Експертиза шкіри та хутра» (КНУТД). Обробку шкіряного напівфабрикату проводили у скляних ємностях об'ємом 1 л на установці для збовтування, завдяки чому забезпечувалися необхідний температурний режим і постійне перемішування (частота обертання 8-10 хв⁻¹). Для виключення впливу топографічних ділянок шкіри на перебіг технологічних процесів та властивості дерми групи комплектували за методом асиметричної бахроми [151], не менше, ніж по три зразки у кожній групі. Апробацію розробленої технології виробництва шкіри здійснювали в умовах діючого шкіряного підприємства ПрАТ «ЧИНБАР» (м. Київ).

Експериментальні дослідження з удосконалення конструювання і технології виробництва взуття виконували в умовах навчально-наукової лабораторії конструкторсько-технологічної підготовки виробництва виробів із шкіри (КНУТД). Результати експерименту апробовані в умовах діючого взуттєвого підприємства ФОП Березін Альберт Борисович (м. Бровари).

Оцінювання структури та властивостей застосовуваних у роботі хімічних реагентів, шкір і взуттєвих виробів здійснювали з використанням сучасної матеріальної бази КНУТД, а також провідних навчальних і науково-дослідних закладів НАН та МОН України: Інституту хімії високомолекулярних сполук, Інституту геологічних наук, Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Інституту геронтології ім. Д. Ф. Чеботарьова НАМН України.

Нижче наведено більш докладний опис деяких із застосованих у роботі методів та методик дослідження.

2.2.1. Оцінювання формостійкості шкір

Згідно раніше проведених досліджень [166], формостійкість виробу зі шкіри більш доцільно оцінювати за ступенем зміни характерних

геометричних величин. Це може бути величина лінійного розміру виробу (або розрахована за нею величина залишкової деформації), площа або об'єм заготовки тощо. Тому показник формостійкості Φ визначають за ступенем збереження внутрішнього об'єму, отриманого при формуванні застосовуваного матеріалу:

$$\Phi = \frac{V_k}{V_0} \cdot 100, \quad (2.1)$$

або, враховуючи залежність об'єму V від радіуса півсфери r :

$$V = \frac{3}{4} \pi r^3, \quad (2.2)$$

він буде визначатися за формулою:

$$\Phi = \left(\frac{r_k}{r_0} \right)^3 \cdot 100, \quad (2.3)$$

де V_0 та V_k – початковий (відформований) та кінцевий (для певного проміжку часу спостереження) об'єм, обмежений поверхнею півсфери, мм³;

r_0 та r_k – відповідні величини радіуса півсфери, мм.

Під час моделювання процесу формування заготовки взуття на колодці в умовах реального виробництва у роботі оцінювали формостійкість шкірматеріалів для верху взуття у вигляді натуральних шкір, виготовлених із шкур свиней за різними методами дублення, із шкур ВРХ та кіз за різних умов рідинного оздоблення. Для формування заготовки у роботі застосували пластиметричний пристрій, що складається з основи із закріпленою на ній пластмасовою півсферою радіусом 25 мм, що імітує носкову частину колодки, на якій затягнутий та зафіксований за допомогою пуансона зразок шкіри діаметром 90 мм (рис. 2.2). Вимірювання радіуса півсфери здійснювали індикатором годинникового типу (величина відліку за ноніусом 0,01 мм).

Випробування шкір для верху взуття на формостійкість проводили шляхом формування повітряно-сухих та зволжених зразків цих матеріалів на пластиметричному пристрої.

Для *зволоження* повітряно-сухі зразки зважували і поміщали на 48 год в ексікатор над насиченим розчином хлориду натрію при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості повітря 76 %. Після зволоження внаслідок сорбції вологи з сольового розчину зразки виймали з ексікатора, зважували і визначали збільшення маси зволжених зразків щодо маси вихідних (повітряно-сухих) зразків.

Для *формування заготовки без термофіксації* як повітряно-сухі, так і зволожені зразки шкір фіксували на пластиметричному пристрої, витримували одну добу за нормальних умов і визначали радіус півсфери

при максимальному розтягу r_1 . Потім для припинення дії навантаження відформатовані зразки знімали з пристрою і вимірювали радіус півсфери r_2 : а) відразу після зняття зразка з пристрою; б) після відпочинку (спокою) протягом однієї доби; в) після відпочинку (спокою) протягом семи діб.



Рис. 2.2. Пластиметричний пристрій для об'ємного формування шкіряних матеріалів: а – основа з пластмасовою півсферою; б – основа з пластмасовою півсферою із зтягнутим зразком шкіри; в – основа з пластмасовою півсферою із зтягнутим та зафіксованим зразком

Для формування заготовки з термофіксацією зволожені зразки фіксували на пластиметричному пристрої, який разом із зафіксованим зразком витримували протягом 60 хв у термостаті при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого охолоджували за нормальних умов протягом 120 хв та вимірювали радіус півсфери: при навантаженні (максимальному розтягненні) r_1 та після зняття навантаження: відразу після зняття зразків з пристрою і після відпочинку (спокою) протягом однієї та семи діб.

Використання цього нескладного пристрою для вимірювання шляхом безпосереднього оцінювання суттєво спрощує проведення випробування і може бути рекомендовано до використання в умовах взуттєвого виробництва, наприклад, під час відбору шкір для виготовлення виробу певного призначення або уточнення технологічного режиму формування верху взуття.

2.2.2. Визначення теплофізичних властивостей шкір

Для оцінювання теплофізичних властивостей шкірматеріалів, одержаних за різними технологіями, використали прилад Alambeta (фірма SENSORA, Чехія) (рис. 2.3).

Прилад складається з двох вимірювальних голівок, між якими розміщений дослідний зразок. Обидві вимірювальні голівки оснащені термопарами та датчиками теплового потоку. Нижні вимірювальні голівки регулюються до температури оточуючого середовища за допомогою

відповідних засобів охолодження; верхня вимірювальна голівка, яка нагрівається, регулюється до контрольованої постійної диференціальної температури. Датчики теплового потоку діють на контактні поверхні обох вимірювальних голівок. Коли вимірювальна голівка опускається на досліджуваний зразок, вимірюється тепловий потік на верхньому та нижньому боці зразка. Основний принцип методу полягає у вимірюванні та обробці теплових потоків в залежності від часу.

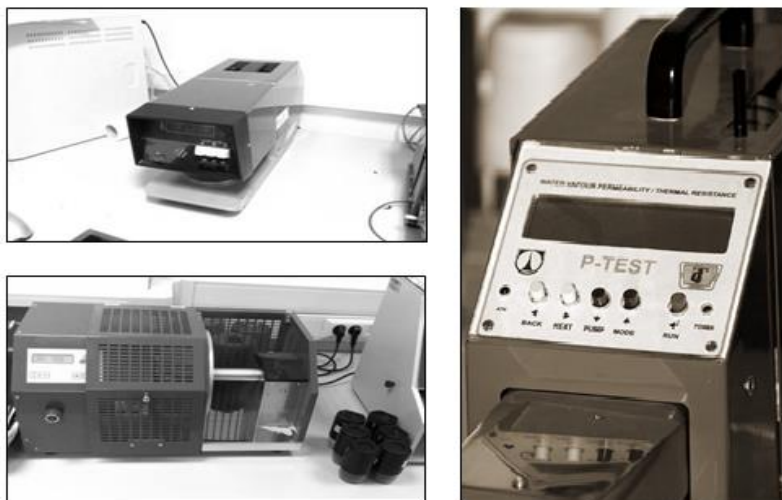


Рис. 2.3. Прилад Alambeta (фірма SENSORA, Чехія) [14-15,20]

Під час випробування визначали наступні показники:

а) тепловий опір, $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$:

$$R = \delta/\lambda, \quad (2.4)$$

де R – тепловий опір, $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$;

δ – товщина матеріалу, м;

λ – коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

б) коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$:

$$\lambda = Q \cdot \delta / (T_1 - T_2) \cdot S, \quad (2.5)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

Q – тепловий потік, Вт;

δ – товщина матеріалу, м;

T_1, T_2 – температура поверхонь матеріалу, К;

S – площа поверхні матеріалу, м^2 .

2.2.3. Мікроскопічні методи дослідження шкір

У зв'язку з розробленням нових матеріалів і технологій в останні роки різко підвищився інтерес до дослідження хіміко-фізичних властивостей і структури створюваних матеріалів. З урахуванням цього зростає значення структурних методів дослідження, оскільки саме структура матеріалів визначає їх властивості. Детальне вивчення структури дозволяє зрозуміти не лише характер різних фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час виготовлення певних матеріалів, а й з'ясувати роль технологічних факторів, що впливають на перебіг цих процесів [154].

За останнє десятиріччя в області матеріалознавства здійснено грандіозний стрибок вперед. Великі успіхи досягнуті у різних, у тому числі *мікроскопічних методах аналізу*, що засновані на оптичних законах взаємодії світла з речовиною [156].

Основою метою будь-якого мікроскопічного дослідження є надання збільшеного зображення дрібних об'єктів з необхідною кількістю деталей (дозволом), використовуючи відмінності тих або інших фізичних характеристик цих деталей [151, 157]. Так, *оптичні мікроскопи* використовують світловий пучок і відмінності у коефіцієнтах поглинання, відбиття або заломлення між окремими областями об'єкта [154, 156]. Проте, *оптична просвітна (або світлова) мікроскопія* характеризується малою глибиною різкості та відносно невисокою роздільною здатністю, яка визначається довжиною хвилі світлового променя і складає приблизно 1 мкм [151,157]. Тому у наш час важко уявити собі швидко і точно рішення науково-прикладних задач без використання *скануючої електронної мікроскопії* (СЕМ), яка є одним з найбільш поширених методів діагностики наноматеріалів і наноструктур [155,157,158]. Це обумовлено високою інформативністю методу, простим і зручним управлінням сучасним обладнанням. До переваг скануючої електронної мікроскопії в порівнянні з традиційною світловою мікроскопією належать [154]:

- велика роздільна здатність (збільшення може варіюватися в межах від $\times 10$ до $\times 300\,000$);
- висока глибина різкості (при збільшенні $\times 500$ глибина фокуса в 10 000 разів більше, ніж у оптичного мікроскопа, тобто ~ 500 мкм), що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури та об'єктивно оцінювати просторову конфігурацію її елементів;
- відносно незначні препаративні витрати;
- легка інтерпретація зображень завдяки тривимірному поданню;
- використання різних механізмів контрастування для створення зображень;
- відносно прості адаптація та управління додатковими приладами для аналізу у мікродіапазоні.

Теоретична межа роздільної здатності СЕМ визначається довжинами хвиль застосованих електронів та числовою апертурою системи. Роздільна здатність мікроскопа R дорівнює [158]:

$$R = \frac{\lambda}{NA}, \quad (2.6)$$

де λ – довжина хвилі застосованих електронів;

NA – числова апертура, яка вигравірована на об'єктиві та конденсорній лінзовій системі і є мірою здатності об'єктива фокусувати електрони або мірою світлосили конденсора.

З метою оцінювання морфологічної структури дерми та змін, які у ній відбуваються в результаті технологічних процесів, у роботі застосували методи оптичної та електронної мікроскопії.

Для визначення глибини дифузії в структуру дерми хімічних реагентів під час технологічних обробок застосували лабораторний поляризаційний агрегатний мікроскоп «ЛОМО Полам Л-213» (АТ «ЛОМО», Росія) [159] при збільшенні об'єктива $\times 10$.

Зміну надмолекулярної структури колагену дерми в результаті хромполімерного дублення та рідинного оздоблення, характер відкладання у ній застосовуваних хімічних реагентів (дубильних сполук хрому, полімерів та жирів) досліджували із застосуванням скануючої електронної мікроскопії (SEM) на приладі JSM-6490-LV, GEOL (Японія).

Загальна функціональна схема скануючого електронного мікроскопа представлена на рис. 2.4 [154].

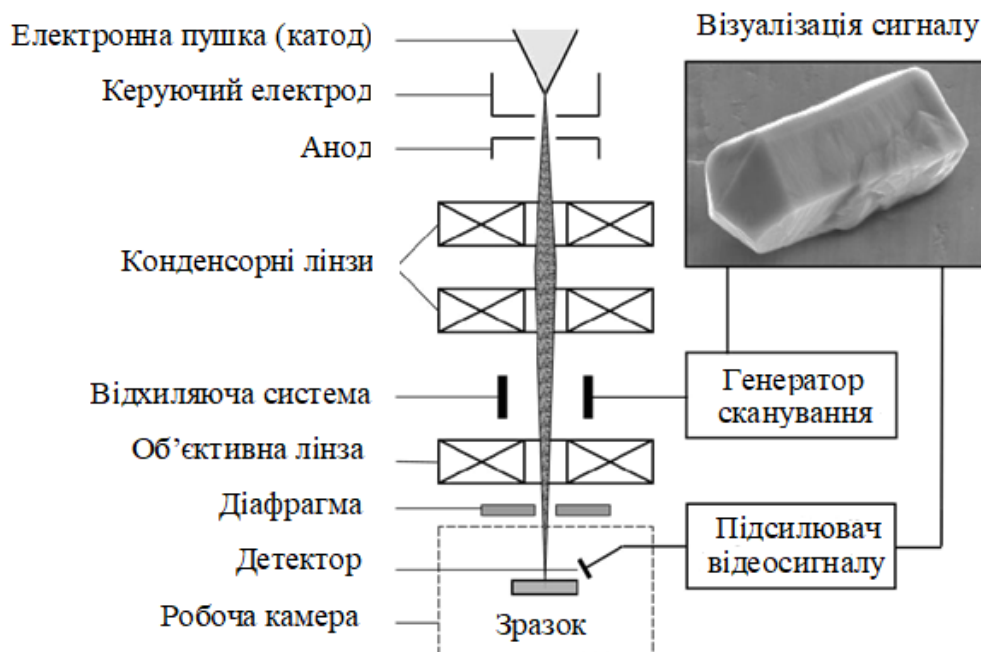


Рис. 2.4. Загальна функціональна схема скануючого електронного мікроскопа (СЕМ)

2.2.4. Метод інфрачервоної спектроскопії хімічних матеріалів та колагену після його взаємодії з матеріалами

Інфрачервона спектроскопія (або ІЧ-спектроскопія) вивчає взаємодію з досліджуваною речовиною електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі від 800 до 20 000 нм. В інфрачервоній області виконується закон Бугера-Ламберта-Бера – експоненційного зменшення інтенсивності світла у середовищі в залежності від його товщини [168-169]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha X}, \quad (2.7)$$

де I – інтенсивність світла на глибині X матеріалу; I_0 – інтенсивність світла на поверхні; α – коефіцієнт поглинання.

Усі види аналізу та досліджень, характерні для ультрафіолетової та видимої області спектра, можна також проводити в інфрачервоній області, крім того, по інфрачервоних спектрах можна встановити будову молекул. Поглинання видимих та ультрафіолетових променів супроводжується зміною енергії електронних оболонок атомів та молекул. Оскільки енергія квантів інфрачервоного випромінювання значно нижче від інтервалу між електронними енергетичними рівнями, стан електронної оболонки при поглинанні інфрачервоних променів не змінюється. У поглинанні інфрачервоних випромінювань речовиною бере участь система коливальних енергетичних рівнів молекул, відстань між якими відповідає енергії квантів інфрачервоних променів. У молекулах атоми перебувають на певних середніх відстанях один від одного і займають у просторі положення, що відповідає напрямкам хімічних зв'язків. Атоми здійснюють коливання щодо положення рівноваги. Якщо за допомогою якогось короткочасного впливу змінити відстань між зв'язаними атомами, то виникнуть механічні коливання, власну частоту яких у найпростішому випадку обчислюють за рівняннями класичної механіки [168].

На практиці ІЧ-спектри отримують на спектрофотометрах переважно шляхом вимірювання оптичної густини D аналізованої речовини у відповідності із законом Бугера-Ламберта-Бера [169]:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot L, \quad (2.8)$$

де I_0 – інтенсивність світового потоку, який діє на речовину;
 I – інтенсивність світового потоку, що проходить крізь речовину;
 ε – молярний коефіцієнт поглинання;
 C – концентрація сполуки у розчині, моль/л;
 L – товщина шару розчину, см.

У дисертаційній роботі виконали ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерних сполук, жирувальних матеріалів, а також зразків волокнистого

препарату колагену до та після обробки хромовим дубителем, полімерними сполуками та жирувальними матеріалами у скляних ємностях на збовтувальній установці за таких умов: рідинний коефіцієнт 50, температура 20 °С, тривалість 1,5 год, витрата матеріалів 10 % від маси зразка. Після сушіння і ретельного подрібнення підготовані зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Випробування проводили на спектрометрі TENSOR 37 (фірма BRUCER, Німеччина).

Для розшифрування одержаних спектрів ідентифікували смуги поглинання у діапазоні частот 400-4 000 cm^{-1} , встановлюючи належність кожної з них до певних атомних угруповань. Для цього скористались наведеними у літературі атласами, у яких об'єднані спектри речовин певного класу, а значення характеристичних частот (хвильових чисел) подані у вигляді кореляційних діаграм і таблиць [168, 170-172].

Одержані спектрограми обробляли за двома методами: «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [35]. За внутрішній стандарт обрали смуги при частотах 1330-1340 та 2920-2940 cm^{-1} , які відповідають валентним і деформаційним коливанням CH_3 - та CH_2 -груп, та у яких оптична частота суттєво не змінюється.

З теорії і практики шкіряного виробництва відомо [35, 173-176], що при виготовленні натуральної шкіри при дії застосованих хімічних реагентів у багаторівневій структурі колагену відбуваються певні зміни, обумовлені утворенням нових або руйнацією існуючих зв'язків, що суттєво позначається на формуванні структури та властивостей дерми. Особливості взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» можна припустити на підставі результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень шляхом порівняння оптичної густини вихідного та модифікованого препарату колагену. Виходячи з цього, характер взаємодії колагену із застосованими реагентами визначали за показником зміни оптичної густини Z препарату колагену, який є відношенням відносної оптичної густини вихідного препарату $D_i/D_c(\text{ПК})$ до його відносної оптичної густини після обробки полімерними сполуками $D_i/D_c(\text{ПК+ПС})$ або жирувальними матеріалами $D_i/D_c(\text{ПК+Ж})$. При цьому зменшення інтенсивності смуги поглинання після будь-якої обробки, яке викликало зростання показника ($Z > 1,0$) пояснювали взаємодією колагену з реагентом (наприклад, полімерними сполуками), тобто утворенням нових зв'язків, а збільшення інтенсивності смуги поглинання, яке призводило до зменшення показника ($Z < 1,0$) ототожнювали з руйнуванням зв'язків та/або проявом певних угруповань цього реагенту (у наведеному прикладі – полімерних сполук).

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дозволили одержати важливу інформацію щодо хімічної будови задіяних у роботі реагентів, а також особливостей їх взаємодії з колагеном, як основною складовою натуральних шкір, та іншими застосованими реагентами.

2.2.5. Методи планування та обробки результатів експерименту

Основна цінність наукових досліджень полягає не лише в отриманні високоточних даних, а й у можливості їх порівняння.

При порівнянні результатів спостережень широко використовуються статистичні методи. Ці ж методи широко застосовуються і при обробці одержаних експериментальних даних. Між тим, поширена думка про те, що математична статистика у науковому дослідженні потрібна лише для обробки даних спостереження і експерименту, є невірною. Статистичні дослідження потрібні на всіх етапах експерименту, починаючи від його планування [176].

При дослідженні технологічних процесів, які залежать одночасно від декількох факторів різного характеру, результати дослідження часто отримують у вигляді значень різних характеристик – частинних критеріїв. При цьому важливою проблемою є проблема об'єднання декількох окремих критеріїв в один узагальнений критерій ефективності, що є обов'язковою складовою задач багатокритеріальної оптимізації. Результативним методом дослідження таких задач є математичне моделювання.

Математична модель досліджуваного процесу повинна відображати його мету, враховувати характер залежностей та кількісні співвідношення між керованими змінними та іншими параметрами, що впливають на ефективність досягнення мети. Як правило, математична модель включає функцію мети – цільову функцію, систему обмежень на керовані змінні та детерміновані параметри, критерій ефективності розв'язання [177].

З метою удосконалення існуючих технологій виробництва натуральних шкір, призначених для виготовлення верху взуття, для визначення параметрів фізико-хімічних процесів рідинного оздоблення [178] у роботі застосували *метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^3* , що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу, обрати найбільш оптимальний варіант оброблення [179]. Для встановлення залежності «умови оброблення (формофіксації) – формостійкість» застосували метод планування з використанням рототабельного плану Бокса для трифакторного експерименту.

Аби переконатися в *однорідності (відтворюваності) результатів дослідження*, визначали однорідність дисперсій за допомогою *критерія Кохрена G*. Розрахункове значення критерія Кохрена $G_{\text{розрах}}$ порівнювали з табличним значенням $G_{\text{табл}}$.

Як відомо [177], у разі $G_{\text{розрах}} < G_{\text{табл}}(f_{\text{макс}}; f_{\Sigma})$ дисперсії визнаються однорідними і, таким чином, дослід вважається відтвореним.

Важливою складовою процесу створення математичної моделі є перевірка її *адекватності*. Модель вважається адекватною, якщо вона забезпечує достатньо надійне передбачення поведінки досліджуваної

системи. Для перевірки адекватності використовується *критерій Фішера* F , який є відношенням дисперсії адекватності або залишкової дисперсії до дисперсії відтворюваності:

$$F_{\text{розрах}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{ф}}^2}. \quad (2.9)$$

Отримане розрахункове значення критерія Фішера $F_{\text{розрах}}$ порівнюється з його табличним значенням $F_{\text{табл}}$ ($F_{\text{ад}}, f_y$), знайденим при числі ступенів свободи $F_{\text{ад}} = N - d$ і $f_y = N(m-1)$. Якщо $F_{\text{розрах}} < F_{\text{табл}}$, то приймається гіпотеза адекватності побудованої моделі за результатами експерименту. Якщо $F_{\text{розрах}} > F_{\text{табл}}$, то лінійна модель визначається неадекватною. У такому випадку її доповнюють нелінійними членами або переходять до побудови планів другого порядку і т.д.

Дисперсія адекватності (остаточна) визначається за формулою:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{m}{N-d} \sum_{l=1}^m (\bar{y}_j - \hat{y}_j), \quad (2.10)$$

де d – число членів апроксимуючого полінома (рівняння регресії);

\hat{y}_j – оцінка цільової функції (параметра оптимізації) по прийнятій моделі у кожному j -ому досліді.

Після обробки результатів проведеного експерименту отримали адекватні математичні моделі рівнянь регресії у кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників готової шкіри від умов обробки (наприклад, від витрати хімічних реагентів, тривалості і температури оброблення).

Оскільки досліджуваний процес описується декількома рівняннями регресії (важливими є декілька вихідних змінних), наступним завданням є вирішення компромісної задачі оптимізації.

Користуючись одержаними математичними моделями, у середовищі програми MathCAD будували діаграму, яка відображає раціональну область показників шкіри після рідинного оздоблення [179-180]. Для встановлення оптимальних параметрів рідинного оздоблення за *безградієнтним методом пошуку оптимуму* розраховували відносні умовно-оптимальні показники шкіри у кодованих одиницях X_1, X_2, X_3 , яким відповідають певні функції відгуку [178-180].

При визначенні доцільності використання для виготовлення взуття певних шкірматеріалів, а також при пошуку більш раціонального технологічного режиму рідинних фізико-хімічних процесів з використанням нових реагентів у роботі задіяли ще один метод – *багатокритеріальної оптимізації* у вигляді *узагальненої цільової функції* [181]:

$$Y_{заг,r} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (1 - D_{jr})^2 * W_j^2}, \quad (2.11)$$

де $Y_{заг,r}$ – значення узагальненої цільової функції для r -го дослідження експерименту, яка у випадку пошуку оптимуму прагне до ($Y_{заг,r} \rightarrow 0$) і дозволяє оцінити близькість цієї точки до гіпотетичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1;

D_{jr} – зведене до інтервалу 0-1 значення j -го відгуку (критерію якості) у r -му дослідженні, залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами;

W_j – значимість j -го критерію якості (відгуку) практично дорівнює $1/\sum j$; m – число критеріїв якості відгуків.

З літератури [35, 182-184] відомо про застосування цього методу у тих випадках, коли число критеріїв якості відгуків, за якими проводять компромісну оптимізацію, більше двох. У нашій роботі таким чином визначили шкіряні матеріали-еталони різного походження [25,36], технологічні властивості сучасних жирувальних препаратів [89], а також оптимальні параметри процесів рідинного оздоблення шкір для верху взуття з козлини [178].

Для встановлення залежності «умови оброблення – формостійкість» у роботі також застосували метод планування експерименту, але з використанням рототабельного плану Бокса для трифакторного експерименту ($k_{1,2,3} = 3$), який рекомендується проводити за умови $k_{1,2,3} \leq 5$ [185-186].

Для комплексного оцінювання властивостей взуттєвих шкіряних матеріалів різного походження застосували *графічно-числовий метод* (метод «багатокутника»), що базується на поєднанні графічного та кількісного методів. Особливістю методу є вибір матеріалу-еталону, який серед порівнюваних матеріалів має найкращі або досить високі показники. Для цього у побудованому в Excel багатокутнику виділяють центр, поділяючи фігуру трикутниками на рівні частини. Кожному катету трикутника відповідає найбільша величина показника якості матеріалу-еталону. Рейтинг порівнюваних об'єктів встановлюють за співвідношенням площі отриманої фігури кожного об'єкту (у нашій роботі шкірматеріалу) відносно площі фігури об'єкту-еталону [25,36,51].

У даному дослідженні методи математичної статистики були використані не лише при плануванні експерименту, а й при обробці експериментальних даних [187]. З урахуванням того, що у технології поширена не функціональна, а кореляційна залежність – кожному значенню x відповідає певне середнє значення y , для оцінювання ступеня залежності одного показника від іншого використали коефіцієнт кореляції [181,187]. Під час аналізу графічних залежностей до уваги брали лише ті з них, у яких коефіцієнт апроксимації був не нижче 0,7500.

2.3. Характеристика застосованих матеріалів для рідинного оздоблення

Для реалізації поставленої мети у роботі застосували різні матеріали: модельні препарати колагену, шкіряний напівфабрикат та готові шкіри, нові та поширені у шкіряному виробництві хімічні реагенти, більш детальна характеристика яких наведена нижче.

У якості моделі колагену використали сучасний високомолекулярний волокнистий білковий препарат «ГЕЛІОС 11» (ТУ У 15.8 - 13848909-001-2008, ТОВ «ТОМІГ»), одержаний з недублених голинних відходів шкіряного виробництва зі шкур великої рогатої худоби [84,188].

Таблиця 2.4

Основні показники препарату колагену [188]

П.ч.	Показник	Значення
1.	Величина рН водної витяжки (1 %-вий розчин)	6,5-8,0
2.	Масова частка вологи, %, не більше	8
3.	Масова частка сухої речовини, %, не менше	95 ± 2
4.	Масова частка білка, %, не менше	93 ± 2
5.	Масова частка жиру, %, не більше	2
6.	Масова частка золи, %, не більше	2

У якості вихідного шкірматеріалу використали *голину* та *шкіряний напівфабрикат Вет-блу*, який отримали з різних видів сировини (шкур ВРХ, свиней та кіз) за існуючими методиками.

Наприклад, при розробленні технології рідинного оздоблення шкір для верху взуття з використанням нових жиру вальних, синтетичних та полімерних препаратів задіяли *шкіряний напівфабрикат Вет-блу*, який отримали за відомою методикою виробництва хромової шкіри для верху взуття з козлини [189] за схемою: промивання 1 – нейтралізація – промивання 2, 3 – фарбування – промивання 4 – жирування – промивання 5 – додублювання-наповнювання – промивання 6. Показники цього напівфабрикату цілком відповідали вимогам нормативної документації (табл. 2.5; [189]).

Для рідинного оздоблення шкір задіяли як поширені на практиці, так і нові хімічні матеріали природного та синтетичного походження:

– *Politan VN* – органічний синтан-нейтралізатор на основі нафталінсульфонової кислоти у вигляді сіруватого порошку; вміст активної речовини 90 %; рН 5 %-го розчину 6,4;

– *таніди квебрахо* з вмістом активної речовини 80 %; рН 5 %-го розчину 4,5;

– *Retanal RCN 40* – додублюючий засіб на основі аніонного акрилового полімеру; за зовнішнім виглядом є в'язкою рідиною світло-жовтого кольору,

добре розчинною у воді; вміст активної речовини 42,5 %; рН 5 %-го розчину 6,5;

– *Retanal LMV* – додублюючий засіб на основі меламіну (аміду ціанурової кислоти); водорозчинний порошок світло-жовтого кольору з вмістом активної речовини 90 %; рН 5 %-го розчину 7,5;

– *препарат CMX 473* – напівсинтетична композиція на основі сульфонованих та сульфатованих жирів; вміст активної речовини 50 %; рН 5 %-ої емульсії 6,5;

– *синтетичні жири Synthol EW 321* – препарат на основі емульгованих синтетичних жирів (препарат №1) і *Synthol MC* – на основі фосфатованих синтетичних жирів (препарат №2), а також *сульфітований на основі риб'ячого жиру Sulphirol C*, стійкий до дії електролітів (препарат №3), що представляють собою в'язкі рідини відповідно білого та жовто-коричневого кольору; (виробник всіх цих препаратів фірма SMIT&ZOOM, Нідерланди); більш розгорнута характеристика цих препаратів наведена у главі 3.

Таблиця 2.5

Основні показники шкіряного напівфабрикату Вет-блү з козлини [189]

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

* у перерахунку на абс. суху речовину

Шкіри для верху взуття у вигляді натуральних шкір різного методу дублення, що були одержані за відомими та розробленими технологіями, відповідали вимогам існуючої нормативної документації.

Таблиця 2.6

Показники шкір хромового методу дублення для верху взуття [29]

Показник	Значення
Границя міцності під час розтріскування, 10 МПа: – для яловиці, бичини, свинячих шкір – для шеврету	≥1,5 ≥1,3
Показник розтріскування лицьової поверхні, 10 МПа: – для яловиці, бичини – для шеврету	1,3 1,0
Подовження під час подовження при 10 МПа, %: – для яловиці, бичини, свинячих шкір – для шеврету	20-40 15-35
Масова частка, % – волога	10-16

– оксид хрому*	$\geq 3,5$
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками (без полімерних сполук)*	3,7-10
Стійкість забарвлення, бали:	
– до сухого тертя	4
– до мокрого	3

* у перерахунку на абс. суху речовину

Окремі методи дослідження та розрахунків, що були використані у роботі, більш докладно описані у подальших розділах і додатках.

Висновки

Розвиток наукових і практичних основ технологій виробництва натуральних шкір та взуттєвих виробів цільового призначення уможливить обґрунтовано прогнозувати й формувати їх фізико-механічні, теплофізичні, гігієнічні та технологічні властивості, тобто більш раціонально використовувати сировинні та матеріальні ресурси без шкідливого впливу на здоров'я людини та навколишнє середовище.

З цією метою у роботі для вирішення поставлених завдань застосовано модельні препарати колагену, шкіряний напівфабрикат, готову шкіру для верху взуття, виготовлені з цієї шкіри взуття та взуттєві вироби, а також хімічні матеріали, які поширені у шкіряному виробництві, так і нового покоління задекларованих фірмами-виробниками у якості засобів для рідинного оздоблення шкіри – синтетичні матеріали для жирування, нейтралізації та додублювання-наповнювання.

Для визначення характеру взаємодії зазначених реагентів з колагеном та їх технологічних можливостей, виявлення впливу умов обробки на перебіг технологічних процесів, властивості шкіряного напівфабрикату та шкіри використано низку традиційних фізико-хімічних, фізико-механічних та сучасних методів аналізу, у т.ч. реологічний, спектрофотометричний, спектроскопічний, мікроскопічний.

Випробування на формостійкість натуральних шкір для верху взуття, одержаних за різних умов, виконували на сферичному куполі (півсфері) пластиметричного пристрою.

Теплофізичні властивості – визначали за методом нестационарного теплового режиму на приладі Alambeta (фірма SENSORA, Чехія) у науковій лабораторії Технічного університету м. Люберці (Республіка Чехія).

Для визначення раціональних технологічних параметрів рідинного оздоблення та формування й формофіксації виробів у роботі задіяно методи математичного планування експерименту та градієнтний метод умовної оптимізації у середовищі програми MathCAD, а для забезпечення достовірних, відтворюваних результатів – статистичну обробку одержаних експериментальних даних.

3. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРИ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ

3.1. Визначення можливості використання нових матеріалів для жирування шкіри

Стабільний попит споживачів на якісне взуття з натуральної шкіри пояснюється такими її привабливими характеристиками як міцність, пружно-пластичні та гігієнічні властивості, гарний естетичний вигляд, які формуються в результаті послідовного проведення цілої низки фізико-хімічних процесів і механічних операцій. Важливе місце у технологічному циклі посідає процес жирування, головним призначенням якого є надання шкірі належних товарних властивостей [89,190-191].

У виробництві шкір хромового методу дублення для верху взуття найбільш поширеним способом жирування є оброблення напівфабрикату емульсіями жирів, завдяки якому досягається більш рівномірний розподіл жирувальних матеріалів у мікроструктурі колагену дерми, забезпечуються бажані естетичні, гігієнічні та ергономічні властивості готової продукції [113].

Сучасні технології емульсійного жирування передбачають використання широкого асортименту природних і синтетичних жирів, їх модифікацій та композицій [113,192]. Між тим, інформація щодо складу та способів одержання цих продуктів найчастіше полягає лише у наведенні загальних відомостей, що зменшує ефективність використання сировинних та матеріальних ресурсів [193–194]. Тому актуальним є дослідження властивостей та впровадження у виробництво сучасних матеріалів, які задовольнятимуть вимоги як виробників, так і споживачів [195].

3.1.1. Визначення властивостей та структури жирувальних матеріалів

У роботі проаналізовано серію нових жирувальних засобів – промислових продуктів природного та синтетичного походження:

– *Synthol EW321*, синтезований на основі емульгованих синтетичних жирів (фірма-виробник «Smit &Zoon», Нідерланди);

– *Synthol MC*, одержаний на основі фосфатованих синтетичних жирів (фірма-виробник «Smit &Zoon», Нідерланди);

– *Sulphirol C*, одержаний на основі сульфітованого риб'ячого жиру, стійкий до дії електролітів (фірма-виробник «Smit&Zoon», Нідерланди);

– *напівсинтетична композиція CMX-473*, одержана на основі сульфатованих і сульфатованих жирів (фірма-виробник «Шебекинская индустриальная химия», Росія);

– *синтетична електролітостійка композиція CMX-470*, одержана на основі натрієвих солей алкілянтарної кислоти та синтетичних жирів

(фірма-виробник «Шебекинская индустриальная химия», Росія).

Візуально зазначені жири являють собою в'язкі рідини білого (Synthol EW321, Synthol MC, CMX-470) або жовтувато-коричневого (Sulphirool C, CMX 473) кольору.

Основні фізико-хімічні характеристики цих реагентів визначали за показниками активності, густини, в'язкості та хімічних констант, а властивості приготованих на їх основі 5 %-вих емульсій типу «масло у воді» – за показниками рН та стійкості у часі.

Експериментально встановлено (табл.3.1), що за активністю досліджувані жири можна розташувати у послідовності: Sulphirool C > Synthol MC > CMX 473 > Synthol EW321 > CMX-470. Найбільшу густину та в'язкість має Sulphirool C, найменшу густину – Synthol EW321, який відрізняється найбільш рідкою консистенцією, а найменшу в'язкість – Synthol MC.

З літератури [196-198] відомо, що хімічні константи жирів у вигляді чисел йодного, кислотного, ефірного та омилення є найголовнішими показниками, які характеризують хімічну природу цих матеріалів. Кислотне число зумовлюється кількістю вільних кислот, які містяться у жирі та є показником його свіжості. Ефірне – характеризує вміст у жирі складних ефірів. Число омилення, яке визначає загальну кількість вільних і зв'язаних у гліцеридах кислот, є характерною величиною для ідентифікації жиру: чим нижче число омилення, тим більша молекулярна маса жирних кислот, які входять до складу жиру, і, навпаки, чим вище даний показник, тим менша молекулярна маса цих кислот. Йодне число характеризує ступінь ненасиченості жиру, здатність його до окиснення, висихання, приєднання водню тощо.

Таблиця 3.1

Характеристика досліджуваних жирувальних препаратів

Показник	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphirool C	CMX473	CMX470
Активність, %	42,0	65,0	85,0	50,3	32,7
В'язкість, мм ² /с	1,93	0,77	67,69	33,4	17,9
Густина, г/см ³	0,957	0,983	1,029	0,998	1,001
Кислотне число, мг КОН/г	1,5	27,7	36,4	39,2	3,4
Ефірне число, мг КОН/г	23,3	86,9	217,5	93,7	10,3
Число омилення, мг КОН/г	24,8	114,6	253,9	132,9	13,7
Йодне число, г КОН/100 г	163,5	17,2	1,5	12,7	3,0
рН емульсії	6,5	5,0	5,5	6,5	6,0
Стійкість емульсії, год	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75

З наведених у *табл.3.1* даних видно, що найбільше йодне та найменше кислотне числа має жирувальний препарат Synthol EW32. Це вказує на присутність в його структурі значної кількості ненасичених і незначної кількості – незв'язаних жирних кислот. Високу емульгуючу здатність та стабільність препарату можна пояснити наявністю поверхнево-активних речовин, які можуть бути у складі синтетичного жиру [197-198].

Найбільш високе число омилення при найнижчому йодному числі демонструє Sulphirol C, що свідчить про значну кількість насичених естерів жирних кислот, тобто про високу емульгуючу здатність. Високе кислотне число даного препарату можна пояснити наявністю вільних жирних кислот, що притаманне природним жирам [198].

При оцінюванні стабільності 5 %-вих емульсій однаково високу стійкість у часі (1,5 год) виявлено у перших чотирьох жирів. Величина рН цих емульсій знаходиться на рівні 5,0-6,5, це вказує на аніонну природу аналізованих матеріалів.

Для більш докладного вивчення хімічної природи жирувальних матеріалів застосували метод інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії. Дослідження виконували на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник «BRUCER», Німеччина) з використанням призми (пігулки) броміду калію. На підставі аналізу вихідних спектральних кривих (рис.3.1) виконали інтерпретацію смуг поглинання [199-203] з визначенням їх відносної оптичної густини D_i/D_0 .

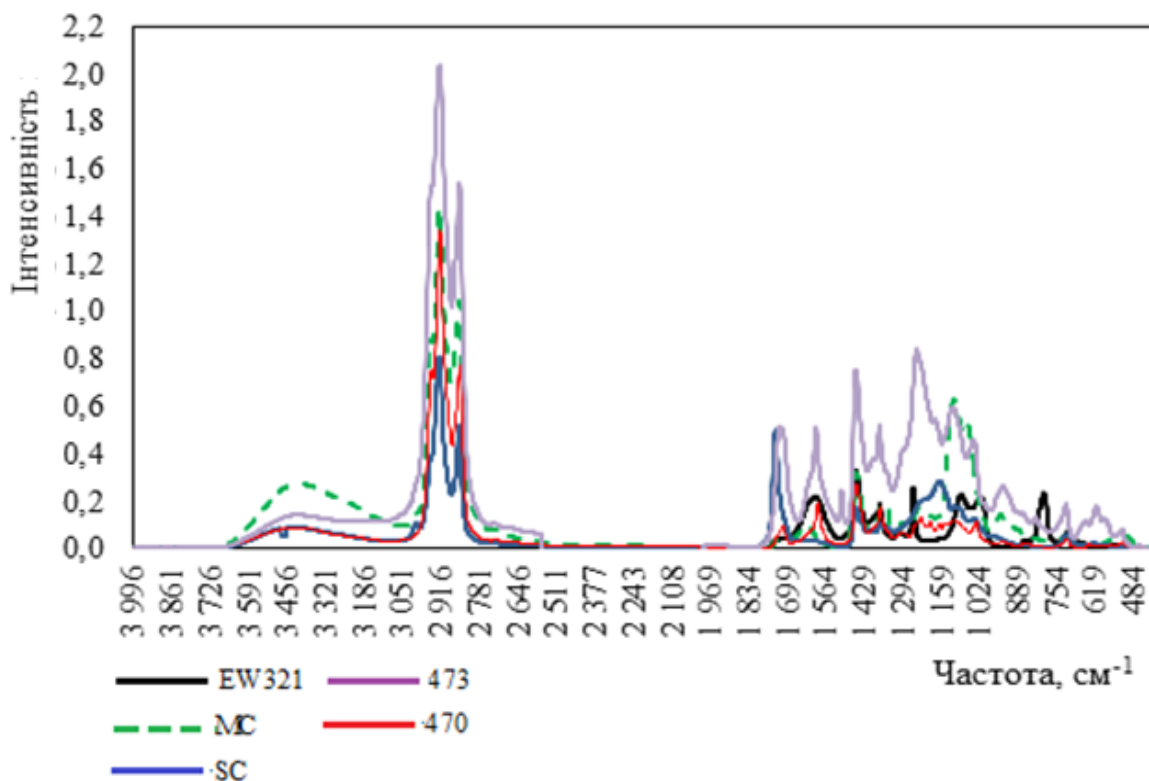


Рис. 3.1. Вихідні ІЧ-спектри жирувальних матеріалів

Отримані ІЧ-спектри обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [199-201], у якості останнього обрали смуги поглинання при частотах 1334-1378 та 2924-2925 см^{-1} , які відповідають валентним та деформаційним коливанням CH_3 - та CH_2 -груп і при яких оптична густина D_0 суттєво не змінюється. Як видно з рис. 3.1 і табл. 3.2, найбільш відмінними частинами спектрів жирувальних матеріалів є смуги, розташовані близько 3400, 3000, 2850, 1730, 1600, 1460, 1380, 1280, 1100, 950, 720 см^{-1} . Це вказує на наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків: О-Н, =СН, -СН, -СН₂, -СН₃, С=С, СОН, RCOOR тощо. Крім того, у структурі композиції CMX-473 виявлено ароматичні вуглеводи (1511 та 947 см^{-1}), препарату Synthol MC – фосфовмісні (1298 та 956 см^{-1}), а препаратів Sulphinol C, CMX 473 та CMX 470 – сірковмісні компоненти (в діапазоні 1180-1160 та 652-642 см^{-1} відповідно).

Таблиця 3.2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах жирувальних матеріалів

Інтерпретація смуг поглинання [169,182,200-205]		Експериментальні дані**				
1	2	3	4	5	6	7
Діапазон частот, см^{-1} *	Віднесення	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphinol C	CMX-473	CMX-470
3600-3200 с, срд, ш	Спирти: ν ОН (зв'язані водневими зв'язками)	<u>3436</u> 0,11	<u>3412</u> 0,09	<u>3440</u> 0,06	<u>3426</u> 0,02	<u>3435</u> 0,03
3100-3000 срд, сл	Алкени ν =СН	–	–	<u>3006</u> 0,06	–	–
2962 с 2926 сл	Алкани та алкільні фрагменти:	<u>2955</u> 0,58	<u>2955</u> 0,43	–	–	<u>2953</u> 0,37
2885-2860 2860-2850 срд	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$;	<u>2924</u> 1,00 <u>2854</u> 0,57	<u>2925</u> 0,99 <u>2855</u> 0,55	<u>2925</u> 1,00 <u>2854</u> 0,46	<u>2925</u> 0,98 <u>2854</u> 0,59	<u>2924</u> 0,98 <u>2853</u> 0,40
1750-1720 с	Естери (складні ефіри) ν С=О	–	–	<u>1745</u> 4,99	<u>1728</u> 1,61	<u>1720</u> 0,43
1680-1600 срд, сл	Алкени ν С=С	<u>1604</u> 1,15	<u>1638</u> 0,39	<u>1656</u> 0,24	<u>1601</u> 1,46	<u>1596</u> 0,85
1525-1475 пер	Ароматичні вуглеводи ν С-С	–	–	–	<u>1511</u> 0,50	–

Продовження табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7
1460-1370	Алкани δCH_3	<u>1462</u> 2,16	<u>1463</u> 1,44	<u>1463</u> 1,17	<u>1462</u> 2,22	<u>1462</u> 1,22
		<u>1395</u> 0,63	–	<u>1416</u> 0,28	–	–
		<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1378</u> 1,00	<u>1377</u> 0,99
1450-1290 сл	Алкени заміщені $\delta\text{C-H}$	<u>1311</u> 0,25	<u>1352</u> 0,41	–	–	<u>1302</u> 0,15
~1290 1299	Етери фосфорної кислоти νPO ; Алкани P-CH_3	–	<u>1298</u> 0,13	–	–	–
1300-1200 с	Етери (прості ефіри) νCOC	<u>1260</u> 1,39	<u>1243</u> 0,26	–	<u>1248</u> 2,26	<u>1235</u> 0,25
		–	–	–	–	<u>1202</u> 0,25
1180-1160 с	HSO_4^-	–	–	<u>1167</u> 2,12	<u>1186</u> 1,13	<u>1170</u> 0,19
1150-1050 с	Естери (складні ефіри) νCOC	–	–	–	–	<u>1150</u> 0,28
		–	<u>1120</u> 2,73	<u>1117</u> 1,27	<u>1120</u> 1,46	<u>1117</u> 0,31
		<u>1094</u> 1,38	<u>1072</u> 2,19	<u>1084</u> 0,84	<u>1051</u> 0,94	–
1150-1050 с 1085-1050 с, срд	Етери (прості ефіри) $\nu\text{C-O-C}$; Спирти первинні νOH	<u>1023</u> 1,36	–	–	–	<u>1039</u> 0,31
1100-950	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	–	<u>956</u> 0,35	–	–	–
947 сл	Ароматичні сполуки	–	–	–	<u>947</u> 0,45	–
890-830 д. сл	Пероксиди $\nu\text{O-O}$	–	<u>835</u> 0,06	–	<u>830</u> 0,12	<u>863</u> 0,12
920-800 сл	Етери (прості ефіри) $\nu\text{C-O-C}$	<u>803</u> 2,14	–	–	–	–
740-720 срд	Алкани δCH_2	<u>722</u> 0,37	<u>722</u> 0,50	<u>722</u> 0,43	<u>724</u> 0,44	<u>722</u> 0,24
680-610 с, срд < 700 сл	SO_4^{2-} ; Спирти та фенолидОН	–	–	<u>632</u> 0,09	<u>652</u> 0,25	<u>647</u> 0,06
		–	–	–	<u>619</u> 0,31	–

Примітка: * as - асиметричні, s - симетричні, ν - валентні, δ - деформаційні коливання; с - сильна смуга, срд - смуга середньої інтенсивності, сл - слабка смуга, д. сл - дуже слабка смуга, ш - широка смуга, пер - смуга змінної інтенсивності; ** чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0

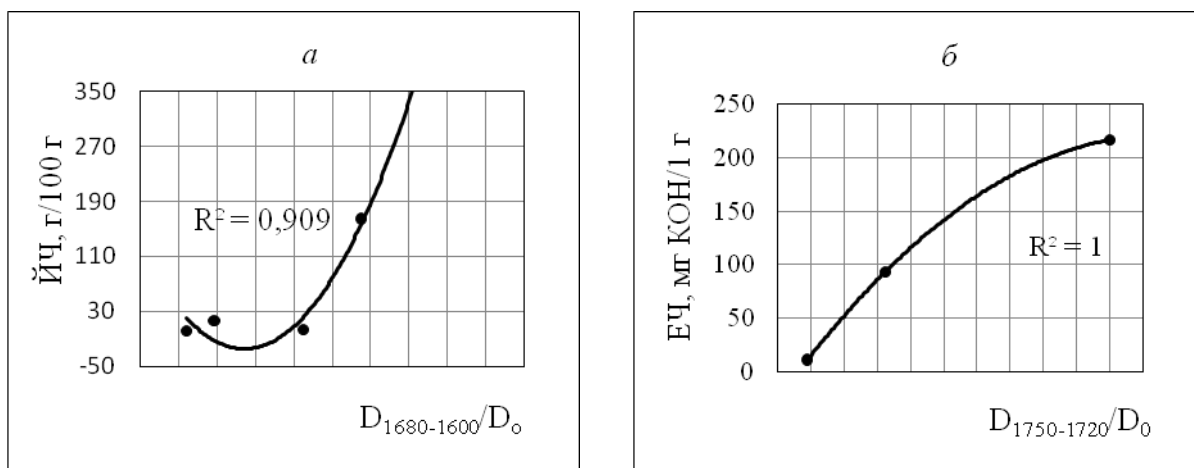


Рис. 3.2. Взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 та окремими хімічними константами жирувальних матеріалів (а - йодне, б - ефірне число)

Встановлено взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот $1680-1600\text{ см}^{-1}$, якому відповідають валентні коливання $C=C$ груп алкенів, та йодним числом (рис. 3.2, а), а також між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот $1750-1720\text{ см}^{-1}$, якому відповідають валентні коливання $C=O$ груп складних ефірів, та ефірним числом жиру (рис. 3.2, б). Це свідчить про достатню коректність інтерпретації спектральних кривих.

Таким чином, за допомогою низки хімічних та інструментальних методів аналізу встановлено особливості хімічної будови та властивостей досліджуваних жирувальних матеріалів, які обумовлені їх походженням. Активність, тобто фактичний вміст жиру, знаходиться в межах 32,7-85,0 %. Показник кінематичної в'язкості має ще більш широкий діапазон: від 1,93 (Synthol EW321) до 87,69 (Sulphirol C) $\text{мм}^2/\text{с}$. Густина коливається в межах $0,957-1,029\text{ г}/\text{см}^3$. Два з п'яти жирів (Sulphirol C і CMX-470) виявляють стійкість до дії електролітів.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлена поліфункціональна природа всіх досліджуваних жирів через наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків типу $O-H$, $=CH$, $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$, $C=C$, COH , $RCOOR$ тощо. При цьому у структурі композиції CMX 473 виявлено ароматичні вуглеводи, у препараті Synthol MC – фосфовмісні, у препаратах Sulphirol C, CMX 473 та CMX 470 – сірковмісні компоненти, а у структурі композиції CMX 473 – ще й ароматичні вуглеводи.

Окреме місце серед усіх жирів посідають препарати Sulphirol C та CMX 473. Крім високої в'язкості (на рівні 33,4-87,69 $\text{мм}^2/\text{с}$), вони відрізняються найбільшою кількістю кислот, як вільних (кислотне число на рівні 36,4-39,2 мг КОН/г жиру), так і зв'язаних (ефірне число на рівні 93,7-217,5 мг КОН/г жиру). А найбільше, порівняно з іншими жирами,

число омилення (132,9-253,9 мг КОН/г жиру) свідчить про те, що ці препарати побудовані з кислот з меншою молекулярною масою.

Всі жири мають аніонну природу і здатність до утворення стійких (не менше 0,75 год) емульсій першого роду («масло у воді») (табл.3.1).

3.1.2. ІЧ-спектроскопія системи «колаген-хімічний матеріал» в присутності жирувальних матеріалів

Для визначення особливостей взаємодії у системі «колаген-хімічний матеріал» (у такому разі «колаген-жирувальний матеріал») застосували волокнистий препарат колагену, який спочатку модифікували хромовим дубителем при витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі 20 °С протягом 1,0 год, а потім обробляли ще 1,0 год жирувальним препаратом при температурі 50 °С і витраті жиру 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на активну речовину). Після сушіння та ретельного подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання.

Отримані ІЧ-спектри (рис. 3.3), як і раніше, обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту». Після аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначення їх відносної оптичної густини D_i/D_0 (табл. 3.3).

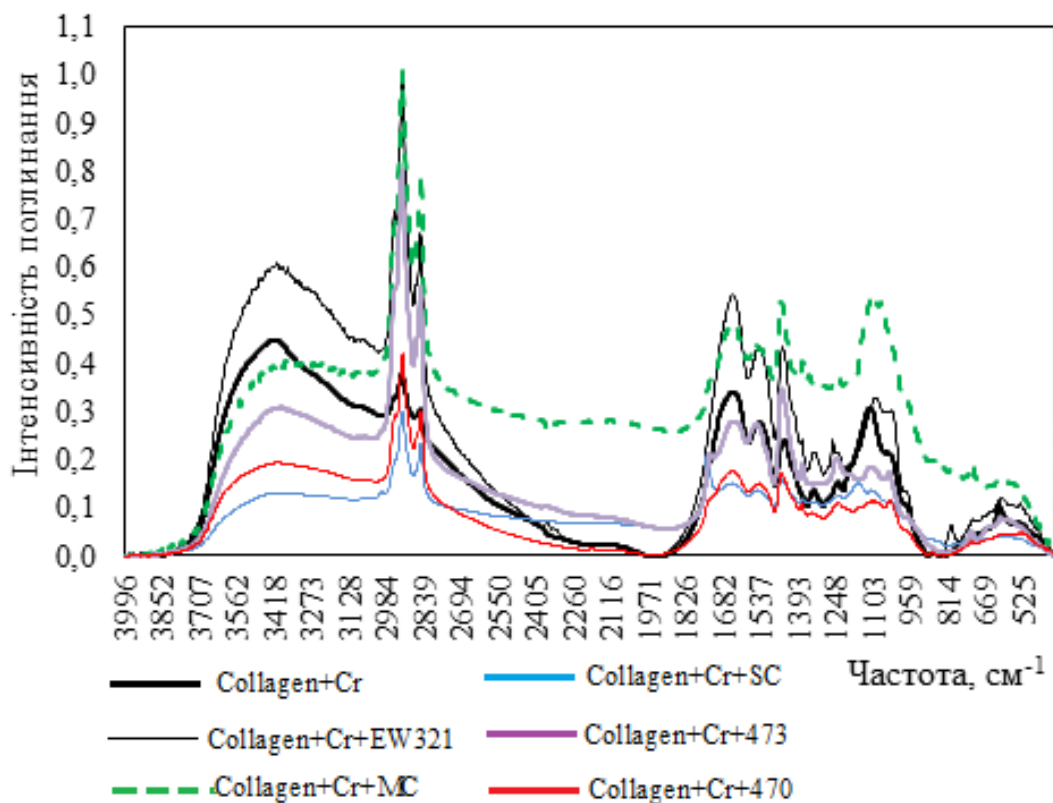


Рис. 3.3. Вихідні ІЧ-спектри хромованого препарату колагену до та після оброблення жирувальними матеріалами

В ІЧ-спектрі вихідного хромованого препарату колагену проявляються кілька відносно сильних смуг поглинання, які здебільшого відносяться до коливань пептидної групи -CO-NH-, як загального структурного фрагменту білкової молекули. В області частот 1640 см⁻¹ спостерігається сильна смуга, яка відноситься до валентного коливання групи CO і дістала назву Амід I. Друга характеристична смуга в спектрі колагенвмісного препарату знаходиться поблизу області 1540 см⁻¹ і називається Амід II. Третя характеристична смуга, яка відповідає Амиду III з найбільшим вмістом азоту, розташована в області 1240 см⁻¹. Інші смуги поглинання в ІЧ-спектрі колагенвмісного препарату розташовані в діапазоні частот 3400, 2925, 2855, 1450, 1344, 1240, 1117, 873 см⁻¹, яким відповідають коливання азотовмісних (аміно-, іміно-), амідних, алкільних, гідроксильних, складноефірних та деяких інших угруповань (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах хромованого препарату колагену до та після оброблення жиром

Інтерпретація смуг поглинання [13-18]	Експериментальні дані*						Зміна оптичної густини Z					
	Collagen + Cr	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470	
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
3550-3450 ш Спирти: νOH, зв'язані водневими зв'язками; 3600-3200 с, ш Спирти: νOH, зв'язані водневими зв'язками; 3500-3300 пер νNH ₂	-	$\frac{3477}{2,75}$	$\frac{3553}{0,91}$	-	-	-	+	+	-	-	-	
	-	-	$\frac{3500}{1,25}$	-	-	-	-	+	-	-	-	
3460-3420 с Вторинні амідони CONHR: νNH, νNH ₂ вільна	-	$\frac{3447}{2,97}$	-	-			1,99	-	-	-	-	
	$\frac{3431}{5,91}$	$\frac{3410}{2,79}$	$\frac{3410}{1,22}$	$\frac{3436}{1,43}$	$\frac{3442}{1,31}$	$\frac{3442}{1,84}$	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21	
3600-3200 с, ш Спирти: νOH, зв'язані водневими зв'язками	-	$\frac{3367}{2,44}$	$\frac{3376}{1,07}$	-	-	-	+	+	-	-	-	

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3100-3000 срд, сл Алкени $\nu=\text{CH}$	–	–	–	<u>3007</u> 0,38	–	–	–	–	+	–	–
2962 с Алкани $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	<u>2955</u> 2,14	<u>2955</u> 2,38	–	–	–	<u>2954</u> 2,62	0,90	–	–	–	0,81
2926 сл Алкани νCH_2	<u>2925</u> 1,00	<u>2924</u> 5,74	<u>2924</u> 5,20	<u>2924</u> 4,42	<u>2925</u> 5,13	<u>2924</u> 6,07	0,17	0,19	0,23	0,20	0,16
2860-2850 срд Алкани $\nu_s\text{CH}_2$	<u>2855</u> 3,14	<u>2854</u> 2,23	<u>2853</u> 3,03	<u>2854</u> 2,48	<u>2854</u> 2,64	<u>2854</u> 2,90	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1750-1720 с Естери $\nu\text{C}=\text{O}$	–	–	–	<u>1745</u> 7,76	<u>1734</u> 2,22	–	–	–	+	+	–
1665 -1640 с Амід I (80 % νCO , 10 % νCN , 10 % δNH); Карбонільні сполуки, кислоти та їх похідні $\nu\text{C}=\text{O}$; 1680-1600 срд, сл Алкени $\nu\text{C}=\text{C}$	<u>1643</u> 8,75	<u>1651</u> 8,37	<u>1651</u> 3,37	<u>1658</u> 3,45	<u>1648</u> 3,10	<u>1651</u> 5,40	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62
1560-1530 срд Амід II (40 % δCN , 60 % δNH); Карбонові кислоти νCOO^-	<u>1544</u> 6,54	<u>1541</u> 2,85	<u>1555</u> 2,10	<u>155</u> 5 2,1 2	<u>1560</u> 2,51	<u>1555</u> 3,42	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1460-1370 Алкани δCH_3 ;	<u>1449</u> 1,21	<u>1455</u> 4,92	<u>1462</u> 3,37	<u>1457</u> 3,05	<u>1457</u> 3,81	<u>1456</u> 3,78	0,25	0,36	0,40	0,32	0,32
1450-1290 сл Алкени $\delta\text{C}-\text{H}$ (заміщені)	–	–	<u>1377</u> 0,58	<u>1378</u> 0,87	<u>1378</u> 0,79	<u>1377</u> 0,89	–	+	+	+	+
1345-1330 сл Алкани δCH_3	<u>1334</u> 1,00	<u>1334</u> 1,03	–	–	–	<u>1338</u> 1,01	0,97	–	–	–	0,99
1260-1230 срд Амід III (10 % νCO , 30 % νCN , 30 % δNH , 10 % $\delta\text{O}=\text{CN}$); Аміни втор., трет. νCN ; Естери νCOC ; Спирти $\delta\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{O}$	<u>1240</u> 9,99	<u>1260</u> 1,20	<u>1247</u> 0,56	<u>1240</u> 0,57	<u>1247</u> 0,78	<u>1241</u> 1,71	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1300-1200 с Етери ν СОС; 1230-1200 срд Спирти втор., трет. ν С=О; Дикарбонові кислоти ν СОС; 1200-1160 сл Спирти втор.	-	$\frac{1200}{0,35}$	-	-	-	-	+	-	-	-	-
1150-1050 с Естери ν СОС; 1200-1160 сл Спирти втор., трет. ν =СО	-	-	-	$\frac{1164}{2,00}$	-	-	-	-	+	-	-
1150-1050 с Естери ν СОС	$\frac{1117}{0,21}$	$\frac{1097}{3,80}$	$\frac{1104}{4,01}$	$\frac{1117}{1,93}$	$\frac{1119}{1,00}$	$\frac{1113}{2,73}$	0,05	0,05	0,11	0,21	0,08
1120-1030 сл Спирти перв. ν СО	-	-	-	-	$\frac{1041}{1,34}$	$\frac{1039}{3,38}$	-	-	-	+	+
920-800 сл Етери ν С-О-С; 890-830 д. сл Пероксиди ν О-О; Транс-алкени ν СН	$\frac{873}{1,82}$	$\frac{874}{0,31}$	-	-	-	-	5,90	-	-	-	-
740-720 срд Алкани δ СН ₂	-	-	$\frac{722}{0,58}$	$\frac{722}{0,57}$	$\frac{723}{0,33}$	$\frac{721}{0,43}$	-	+	+	+	+

Примітка: * чисельник - частота λ , см^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_o ;

+ - поява нової смуги;

- - відсутність смуги

Після оброблення препарату колагену жиром спостерігається зміна інтенсивності окремих смуг поглинання, яку кількісно визначили за коефіцієнтом Z , що являє собою відношення відносної оптичної густини вихідного хромованого препарату колагену до відносної оптичної густини цього ж препарату після оброблення певним жиром: $Z = (D_{i \text{ вих}}/D_o) : (D_{i \text{ оброб}}/D_o)$. Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах модифікованих зразків препарату колагену розглядали як результат взаємодії складових системи «колаген-хімічний матеріал» в присутності жирувальних матеріалів, якому відповідало збільшення показника Z ($Z > 1,0$). Збільшення інтенсивності смуг поглинання, яке визначається наявністю у системі певних функціональних угруповань (зв'язків) застосованих реагентів, відповідало зменшенню цього показника ($Z < 1,0$) [19]. Аналіз одержаних даних виявив, що найбільшим чином оптична густина колагену змінюється в області тих хвильових чисел, яким відповідають коливання гідроксильних та азотвмісних (амінних, імінних, пептидних) груп (табл. 3.4). Це можна

пояснити взаємодією жиру із зазначеними групами.

Серед усіх досліджуваних жирувальних матеріалів найменшу здатність до взаємодії з колагеном виявив препарат CMX-470, сумарний показник Z якого нижчий від інших препаратів у 1,4-1,8 рази. Збільшення показника Z в області $2860-2850\text{ см}^{-1}$, скоріш за все, зумовлено сумісним потужним коливанням алканів та алкільних фрагментів вуглецевого кістяка як у структурі жиру, так і у структурі колагену.

Таблиця 3.4

Зміна оптичної густини хромованого колагену при дії жиру

Діапазон частот, см^{-1}	Найбільш прийнятні угруповання	Зміна оптичної густини Z ($Z > 1$)				
		Collagen + Cr+ Synthol EW321	Collagen + Cr+ Synthol MC	Collagen + Cr+ Synthol C	Collagen + Cr+ CMX-473	Collagen + Cr+ CMX-470
3460-3420	Вторинні аміді: $\nu\text{NH}_2, \nu\text{NH}$ (вільні)	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21
2860-2850	Алкани $\nu_s\text{CH}_2$	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1665 -1640	Амід I: – νCO80 %; – νCN10 %; – δNH10 %	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62
1560-1530	Амід II: – δCN 40 %; – δNH 60 %	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1338-1334	Спирти, феноли, кислоти: δOH	1,39	–	–	–	2,70
1260-1230	Амід III: – νCO 10 %; – νCN 30 %; – δNH 30 %; – $\delta\text{O}=\text{CN}$ 10 %; Аміни втор., трет.: νCN	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83
874	Етери: $\nu\text{C-O-C}$	5,90	–	–	–	–

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах препарату колагену після оброблення жиром при частотах 2962, 2926, 1450-1460, 1100-1120 см^{-1} є проявом валентних та деформаційних коливань алканів, алкенів та складних ефірів у структурі жирувальних препаратів та колагену.

Таким чином, результати цієї експериментальної серії свідчать не лише про поліфункціональність досліджуваних матеріалів для жирування, а й про їх спорідненість з волокнистим колагеном, який є основною складовою структури всіх натуральних шкір.

З огляду на викладене, при дослідженні взаємодій, які відбуваються у системі «колаген-жирувальний матеріал», встановлено, що найбільшим чином оптична густина колагену змінюється в області тих хвильових чисел, яким відповідають коливання гідроксильних та азотвмісних (амінних, імінних, пептидних) груп. Це можна пояснити утворенням різноманітних зв'язків внаслідок взаємодії жиру із зазначеними групами, наприклад, електровалентних зв'язків як результат взаємодії негативно заряджених сульфогруп SO_4^{2-} жиру з позитивно зарядженими аміногрупами NH_3^+ колагену, або утворенням водневих зв'язків як результат взаємодії за донорно-акцепторним механізмом між двома ковалентно зв'язаними атомами з великим значенням електронегативності (O, N, P) за посередництвом атома водню H.

3.1.3. Оцінювання технологічної здатності досліджуваних жирувальних матеріалів

Технологічні можливості задіяних у роботі жирів досліджували за їх впливом на перебіг процесу емульсійного жирування та властивості шкір. Для цього провели рідинне оздоблення струганого напівфабрикату Вет блу, який отримали за відомою технологією виробництва хромових шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (напівшкурки) [206]. Показники напівфабрикату цілком відповідали вимогам нормативної документації [29]: масова частка вологи становила 55 ± 2 %, температура зварювання 113 ± 1 °С, товщина $1,2 \pm 0,2$ мм. Для виключення впливу топографічних ділянок та отримання порівнюваних результатів групи комплектували за методом асиметричної бахромки [205] по три зразки у кожній групі. Експериментальні дослідження проводили у лабораторних умовах у скляних ємностях об'ємом 10 л на установці ротаційного типу з обігрівачем, що забезпечувало необхідні частоту обертання (6–8 хв⁻¹) і температурний режим.

Процеси рідинного оздоблення виконували у відповідності до відомої технології виробництва шкір хромового дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби [206] за наступною схемою: промивання → нейтралізація → промивання – жирування – додублювання. Під час жирування дотримувались таких умов: температура 55 ± 5 °С, тривалість 1,0 год, рідинний коефіцієнт (РК) 1,2. Для жирування груп 1–3 використали жирувальний препарат *Synthol EW321*, груп 4–6 – *Synthol MC*, груп 7–9 – *Sulphirool C*. У робочий розчин дозували 25 %-ову емульсію певного жиру при витраті 4,0, 6,0 та 8,0 % (у перерахунку на активну речовину), через 50 хв додавали розведену (1:10) мурашину кислоту у кількості 2,0 % і продовжували оброблення ще 30 хв. Для додублювання використали таніди квебрахо при витраті 4,0 % (у перерахунку на дубильні речовини). Витрату всіх хімічних матеріалів розраховували від маси струганого напівфабрикату.

Усі подальші процеси та операції проводили за згаданою вище технологією [206]. Ніяких ускладнень під час експерименту не виникало.

Органолептичне оцінювання якості шкіри до покриття проводили за їх наповненістю, м'якістю та станом лицьової поверхні, на підставі чого виявили, що (рис. 3.4):

– зразки *груп 1-3* є найбільш наповненими, проте, дещо жорсткуватими на дотик; всі вони мають рельєфну, нерівномірно зафарбовану танідами лицьову поверхню (рис. 3.4, *a-в*);

– зразки *груп 4-6* відрізняються більшою наповненістю, еластичністю та м'якістю порівняно зі зразками трьох попередніх груп; вони більш приємні на дотик, мають чисту лицьову поверхню більш рівномірно насиченого забарвлення, що, можливо, обумовлено більшою спорідненістю жирувального препарату з колагеном та іншими застосованими хімічними матеріалами (рис. 3.4, *г-е*);

– зразки *груп 7-9* також добре наповнені, мають чисту лицьову поверхню рівномірного, але дещо більш темного забарвлення (за виключенням *групи 8*), ймовірно, через більш темний колір застосованого жиру (рис. 3.4, *є-з*); крім того, серед усіх досліджуваних зразків вони виявились найбільш еластичними та м'якими.

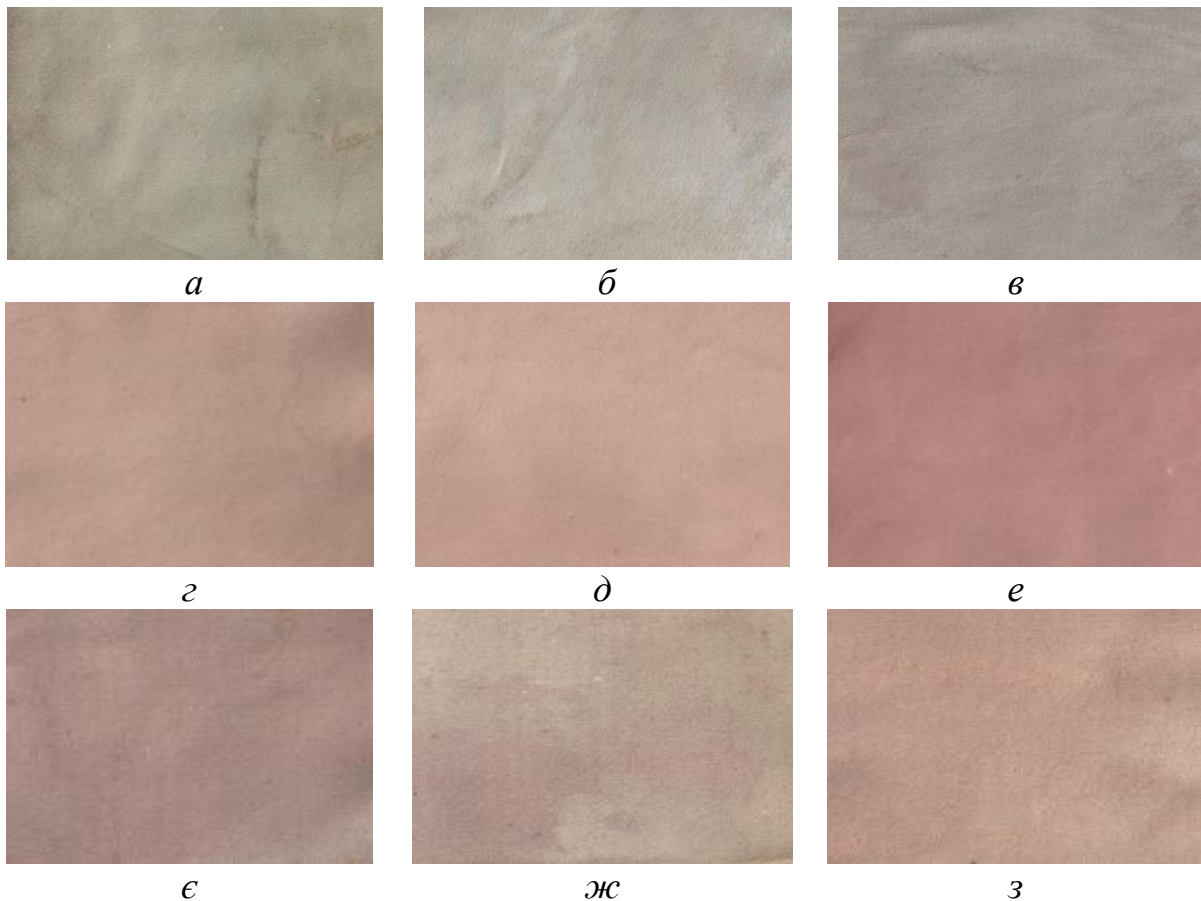


Рис.3.4. Характеристика лицьової поверхні шкіри після жирування: *a*- група 1; *б*- група 2; *в*- група 3; *г*- група 4; *д*- група 5; *е* – група 6; *є*- група 7; *ж*- група 8; *з*- група 9

Про різний вплив досліджуваних жирів на властивості шкіри до покриття свідчать показники хімічного складу та фізико-механічних випробувань останніх. Встановлено, що більшість таких хімічних показників як вміст вологи (на рівні 12,0–14,0 %), оксиду хрому та жирувальних речовин (речовин, екстрагованих органічними розчинниками) (табл. 3.5) знаходяться у межах, регламентованих нормативною документацією [29].

Встановлено, що такі показники, як вміст вологи (на рівні 12,0–14,0 %) та оксид хрому, відповідають вимогам нормативної документації. Незважаючи на незначний вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, загальний вміст жирових речовин у шкірі достатньо високий за рахунок зв'язаного жиру.

Значення рН хлоркалієвої витяжки також відповідає існуючим вимогам (не менше 3,8), при цьому дещо більший рівень рН (4,2–4,3) мають зразки після жирування препаратом *Sulphirol C*, що дає підставу передбачити покращення їх функціонально-експлуатаційних властивостей під час виготовлення (розкрій, пошиття) та експлуатації (довготривалість, стійкість до дії несприятливих чинників) шкіряних виробів.

Таблиця 3.5

Показники хімічного аналізу шкіри до покриття

Група	Умови жирування		Масова частка, % (на абс. суху речовину)						рН хлоркалієвої витяжки
	вид препарату	витрата, %	голинна речовина	мінеральні речовини	оксид хрому	загальна кількість жиру	речовини, екстраговані органічними розчинниками	зв'язані жирові речовини	
1	Synthol EW 321	4,0	74,8	5,5	4,3	11,7	6,6	5,1	4,1
2		6,0	73,1	5,7	4,4	11,2	6,1	5,1	4,1
3		8,0	70,9	4,7	4,0	11,5	6,7	4,8	3,8
4	Synthol MC	4,0	74,4	7,4	4,4	8,2	5,6	2,6	3,8
5		6,0	72,1	4,8	4,0	14,1	9,2	4,9	4,0
6		8,0	72,8	4,9	3,9	13,0	8,9	4,1	4,0
7	Sulphirol C	4,0	74,8	4,7	4,3	9,0	4,1	4,9	4,3
8		6,0	70,5	4,5	4,3	12,8	8,2	4,6	4,2
9		8,0	70,9	4,4	3,8	14,1	9,8	4,3	4,2

Слід зазначити, що при збільшенні вмісту у шкірі оксиду хрому зменшуються вміст загальної кількості та вміст екстрагованих органічними розчинниками (тобто незв'язаних) жирових речовин (величина достовірності апроксимації R^2 становить відповідно 0,7633 і 0,8337). Між вмістом оксиду хрому та зв'язаних жирових речовин такої залежності не виявлено ($R^2 = 0,2210$, що набагато $< 0,7500$) (рис. 3.5).

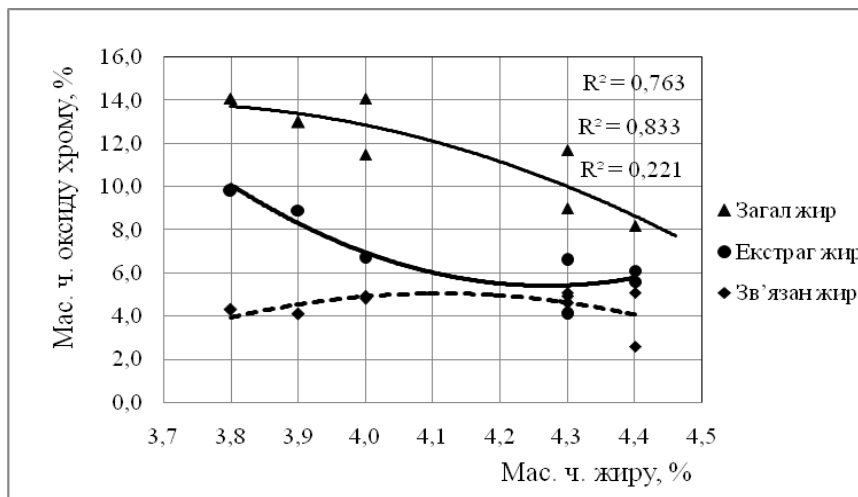


Рис. 3.5. Взаємозв'язок між вмістом у шкірі оксиду хрому та жирових речовин

За результатами фізико-механічних випробувань шкір встановлено (табл. 3.6), що у порівнянні з іншими варіантами жирування препаратом *Synthol EW 321* у кількості 8,0 % (група 3) сприяє підвищенню міцності зразків в цілому (тобто границі міцності під час розтягування σ_p) та міцності їх лицьового шару (напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_L) на 12,0–39,8 % (або у 1,1–1,7 рази), а використання препарату *Sulphirol C* у кількості 4,0 % (група 7) – подовженню під час напруження 10 МПа на 7,1–64,4 % (або у 1,1–2,8 рази).

Жирування препаратом *Synthol EW 321* підвищує вихід шкір по товщині, а двома іншими препаратами (*Synthol MC* та *Sulphirol C*) – вихід по площі.

У разі застосування препарату *Sulphirol C* має місце доволі рівномірний розподіл основних показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри, на що вказують коефіцієнти рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри показників границі міцності під час розтягування $K\sigma_p$ (не менше 0,76) та подовження під час напруження 10 МПа K_{Lp} (не менше 0,88).

При оцінюванні впливу досліджуваних жирувальних матеріалів на гігієнічні властивості шкіри до покриття найгірші результати встановлено у групах 1–3 (*Synthol EW 321*), найкращі – у групах 7–9 (*Sulphirol C*): так, в останній тріаді у порівнянні з першою показники паропроникності вищі у 2,3–6 рази.

Таблиця 3.6

Результати фізико-механічних випробувань шкіри

Показник	Група								
	Synthol EW321			Synthol MC			Sulphirol C		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	1,00	1,36	1,66	1,46	1,12	1,06	1,45	1,37	1,30
Напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_L , 10 МПа	1,00	1,36	1,66	1,46	1,11	1,05	1,45	1,37	1,30

Подовження під час напруження 10 МПа $L_{10},\%$	13,5	14,5	17,0	16,6	18,0	18,9	37,9	35,4	34,1
Подовження при розриві $L_p, \%$	59,4	62,0	75,7	47,3	55,9	57,6	50,7	56,4	64,9
Коефіцієнт рівномірності $K\sigma_p$	0,57	0,56	0,55	0,38	0,56	0,69	0,76	0,77	0,94
Коефіцієнт рівномірності L_p	0,47	0,63	0,95	0,95	0,81	0,66	0,88	0,88	0,90
Вихід за товщиною $\Delta T, \%^*$	104,4	104,5	104,5	103,5	104,4	104,4	103,4	103,6	103,8
Вихід за площею $\Delta S, \%^*$	102,2	102,5	100,9	102,5	103,0	104,0	103,5	103,7	105,0
Пористість $\Pi, \%$	50,0	43,2	40,5	41,7	45,7	46,0	47,5	48,0	49,5
Уявна щільність $d_y, \text{г/см}^3$	0,51	0,49	0,51	0,47	0,49	0,45	0,55	0,54	0,54
Паропроникність $\text{ПП}, \text{мг/см}^2 \cdot \text{год}$	1,4	1,2	0,6	1,8	2,6	3,2	3,2	3,5	3,6
Узагальнена цільова функція $Y_{zag,r}$	0,026	0,024	0,025	0,026	0,021	0,022	0,013	0,014	0,014

Примітка: * щодо вихідного напівфабрикату; ** для зразків, оброблених за відомою методикою виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття з сировини ВРХ, границя міцності під час розтягування σ_p становила $1,12 \cdot 10$ МПа, напруження під час появи тріщин лицьового шару $\sigma_t - 1,09 \cdot 10$ МПа; подовження під час напруження 10 МПа $L_{10} - 17,5 \%$.

Результати фізико-механічних випробувань на одновісне розтягування (рис. 3.6) цілком відповідають основним шкір, згідно з якими при збільшенні вмісту жирових речовин закономірностям жирування у шкірі границя міцності під час розтягування зростає, досягаючи свого максимуму при вмісті жиру 11,0–11,5 %, і при подальшому підвищенні місту жиру зменшується. Подальше збільшення вмісту жирових речовин обумовлює лише збільшення показника подовження [198,207].

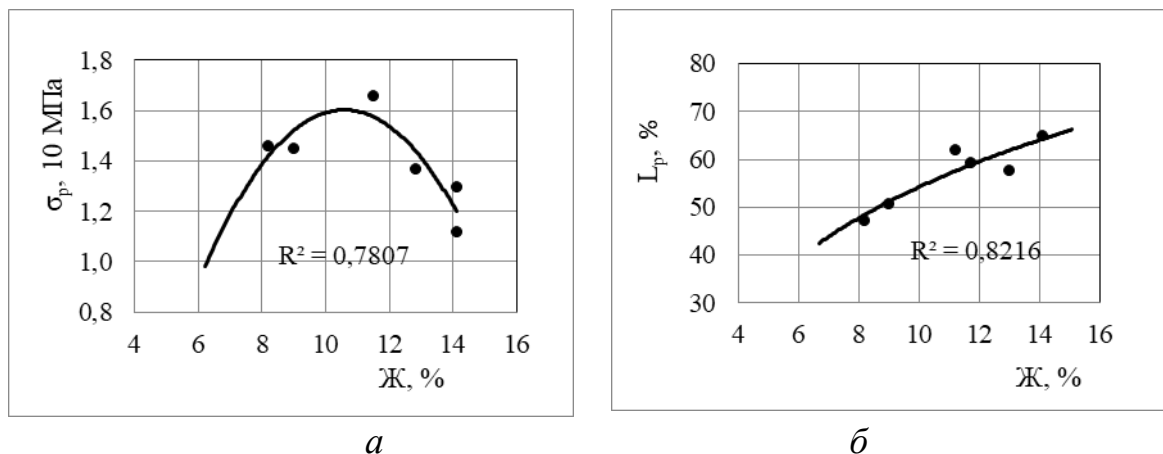


Рис. 3.6. Вплив вмісту жиру у шкірі на границю міцності під час розтягування (а) та подовження при розриві (б)

Встановлено, що при збільшенні витрати *Synthol EW 321* з 4,0 до 8,0 % паропроникність погіршується відповідно у 2,3 рази, у той час як при збільшенні витрати *Synthol MC* та *Sulphirool C* у тому ж діапазоні цей показник зростає відповідно у 1,8 та 1,1 рази.

Одержані дані можна пояснити різним характером розподілу та взаємодії застосованих жирувальних матеріалів у структурі дерми внаслідок їх різної природи та витрати [2190-191,198].

На підставі аналізу комплексу найбільш важливих показників фізико-механічних, гігієнічних та технологічних властивостей шкіри для верху взуття шкіри до покриття за допомогою узагальненої багатокритеріальної цільової функції $Y_{zag,r}$ встановлено раціональні витрати досліджуваних реагентів:

а) всередині окремих триад (триох груп):

- жирування *Synthol EW 321* (групи 1–3) – 6,0 % (група 2, $Y_{zag,r} = 0,024$);

- жирування *Synthol MC* (групи 4–6) – 6,0 % (група 5, $Y_{zag,r} = 0,021$);

- жирування *Sulphirol C* (групи 7–9) – 4,0 % (група 7, $Y_{zag,r} = 0,013$);

б) в цілому серед усіх триад (груп 1–9):

- жирування *Sulphirol C* – 4,0–8,0 % (групи 7–9, $Y_{zag,r} = 0,013-0,014$).

Оскільки одним із завдань процесу жирування є надання шкірі стійкості до дії води, для оцінювання ліофобних характеристик досліджуваних матеріалів, які визначають гідрофобні властивості шкіри, застосували такі показники як час всмоктування краплі води, водонамокання у динамічних умовах та вагове намокання протягом певного (2 та 24 год) часу (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Гідрофобні властивості шкіри до покриття

Показник	Група								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час поглинання краплі води $PK, хв$	843	905	935	7	9	15	50	57	63
Водопромокання у динамічних умовах $ВД, хв$	2,7	3,9	12,6	0,9	1,4	2,2	0,9	1,7	3,3
Вагове намокання $H, \%$:									
– 2 год H_2	51,9	35,7	34,8	76,3	71,7	64,3	78,8	69,2	69,2
– 24 год H_{24}	67,2	50,1	48,9	86,2	84,4	75,5	92,5	81,4	77,4

Встановлено, що *Synthol EW 321* має найбільший ліофобний ефект, який підвищується зі збільшенням витрати хімічного матеріалу. Це можна пояснити утворенням на поверхні структурних елементів дерми полімолекулярного шару жиру з високою адгезією [208], що, у свою чергу, унеможлиблює проникнення води в дерму, забезпечуючи тим самим гідрофобні властивості шкіри.

За показниками «час поглинання краплі води» та «водопроникність у динамічних умовах» *Synthol MC 321* поступається *Sulphirol C* за будь-якої витрати жиру, а за показником «вагове намокання» – за витрати 6,0 %.

Виявлені відмінності показників шкір у групах 1–3 від інших груп 4–9 (зниження пористості та гігієнічних властивостей при підвищенні гідрофобних властивостей зі збільшенням витрати хімічного матеріалу),

ймовірно, пов'язані із закупорюванням мікро- та макропор структури дерми при жируванні препаратом *Synthol EW 321* [208].

Таким чином, вибираючи певний хімічний матеріал для процесу жирування, можна досягти певного ефекту оброблення, а саме надання шкірам бажаних властивостей. Експериментально встановлено, що використання синтетичного жиру *Synthol EW 321* забезпечує високу гідрофобність шкіри для верху взуття, а *Sulphiol C* на основі сульфітованого риб'ячого жиру – кращі фізико-механічні, пружно-пластичні та гігієнічні властивості ($Y_{\text{заг,г}} = 0,013\text{--}0,014$ проти $Y_{\text{заг,г}} = 0,021\text{--}0,026$ для інших груп), більший (на 0,9–2,2 % абс.) вихід по площі, але невисоку стійкість до дії води та менший (на 0,5–0,9 % абс.) вихід по товщині. Останнє можна пояснити взаємозв'язком між будовою та властивостями даного матеріалу (характерні хімічні константи, підвищена в'язкість, оптична густина при певних частотах на ІЧ-спектрограмі) й характером розподілу та взаємодії у системі «колаген – хімічний матеріал».

Оскільки після виготовлення шкіри для подальших етапів їх життєвого циклу (виготовлення, експлуатації та зберігання виробів) велике значення має ступінь сформованості шкірної матриці у різних напрямках, подальші дослідження з удосконалення технології рідинного оздоблення натуральної шкіри для верху взуття спрямували на покращення комплексу її функціонально-експлуатаційних властивостей на різних стадіях оброблення шляхом використанням препарату *Sulphiol C* та деяких інших нових матеріалів.

3.2. Наукове обґрунтування та розроблення технології рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з використанням сучасних хімічних матеріалів

З теорії та практики шкіряного виробництва відомо про те, що одним з призначень додублювання та наповнювання є додаткове формування структури дерми. Для проведення цих процесів використовуються різноманітні матеріали: мінеральні та органічні дубителі, солі, розчини та дисперсії полімерів, синтетичні смоли. Оскільки деякі з них мають одночасно наповнювальну та додублювальну здатність, чіткого розмежування між цими процесами немає [35,209-210].

Аналіз науково-технічної і патентної літератури за останні роки свідчить про те, що до перспективних хімічних матеріалів для додублювання-наповнювання можна віднести [210]: полімерні сполуки, одержані на базі акрилової та малеїнової кислот [211-218], синтани на базі меламіну та реагенти з низьким вмістом формальдегіду [219-227], модифіковані ароматичні сполуки [228-231], а також продукти модифікації промислових відходів [232-233].

Одним з поширених видів шкіряної сировини є козлина, яка

відрізняється достатньо щільною та міцною дермою, а вичинені з неї шкіри – м'якістю та еластичністю, красивим малюнком лицьової поверхні (мережівки) [2]. Це визначає привабливість одержаної з козлини шкіри як матеріалу для виготовлення високоякісного модельного взуття, одягу, галантерейних виробів тощо. Ось чому останнім часом у конкурентній боротьбі за ринки збуту іноземні виробники м'якого, еластичного шкіряного товару з козлини все більше заходять на український ринок, витісняючи тим самим вітчизняного виробника. Тому актуальною проблемою вітчизняної шкіряної промисловості стає виготовлення конкурентоспроможної продукції саме з цього виду сировини, а з урахуванням дефіциту матеріальних ресурсів та загрозливого стану навколишнього середовища, вирішувати цю проблему слід у напрямку підвищення ресурсоощадження та екологізації.

У даному підрозділі наведено результати дослідження з обґрунтування та розроблення технології рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини шляхом використання сучасних хімічних матеріалів у вигляді низки комерційних синтетичних препаратів *Politan BN*, *Retanal RCN 40*, *Retanal LMV 100*, задекларованих фірмами-виробниками як засоби для рідинного оздоблення шкіри. Під час жирування застосували і сучасні жирувальні препарати: *Sulphirol C*, одержаного на основі сульфатованого риб'ячого жиру, та напівсинтетичну аніонну композицію *CMX 473*, особливості структури, властивості і технологічні можливості яких докладно було вивчено раніше (підрозділ 3.1).

3.2.1. Визначення структури та властивостей сучасних хімічних матеріалів для нейтралізації та додублювання-наповнювання

На цьому етапі досліджень проаналізували три сертифіковані хімічні матеріали промислового виробництва:

- *Retanal RCN 40* – додублюючий засіб на основі аніонного акрилового полімеру (фірма-виробник *Cromogenia Units*, Іспанія);
- *Retanal LMV 100* – додублюючий засіб на основі меламіну (фірма-виробник *CromogeniaUnits*, Іспанія);
- *Politan BN* – синтан-нейтралізатор на основі нафталінсульфонові кислоти (фірма-виробник *Codyeco S.p.a.*, Італія).

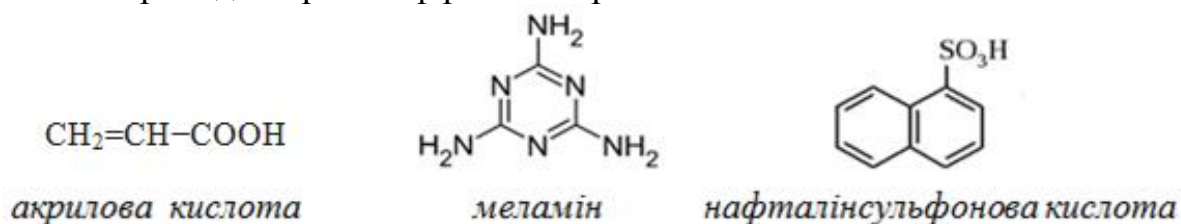
Візуально *Retanal RCN 40* мав вигляд в'язкої рідини світло-жовтого кольору, а *Retanal LMV 100* і *Politan BN* – порошку відповідно світло-жовтого та сіруватого кольору.

З теорії та практики шкіряного виробництва відомо про те, що синтани є неоднорідними системами, у яких поряд з активними речовинами міститься значна кількість домішок, у тому числі неорганічних солей, головним чином, сульфатів, наявність яких негативно позначається на ефективності оброблення та якості шкіри [234].

Хімічно-фізичний аналіз виявив такі особливості зазначених

матеріалів як розчинність у воді; більш низький (41,8 %) вміст сухого залишку у *Retanal RCN 40* та більш високий, майже удвічі більший (на рівні 90-92 %), у двох інших реагентах – *Retanal LMV 100* та *Politan BN*, а також наявність в них SO₂ (на рівні 2,8-5,6 %). Значення рН 5 %-вих розчинів *Retanal RCN 40* та *Politan BN* було дещо нижчим (6,4-6,5), а *Retanal LMV 100* – вищим (7,5) від нейтрального (табл.3.8).

Для дослідження структури застосованих у роботі матеріалів використали метод інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії, який дозволяє ідентифікувати функціональні угруповання, наприклад, такі, що дають уявлення про задекларовані фірмами-виробниками:



Таблиця 3.8

Характеристика досліджуваних матеріалів для нейтралізації та додублювання-наповнювання

Показник	Retanal RCN 40	Retanal LMV 100	Politan BN
Вміст вологи, %	58,2	7,5	10,0
Вміст сухого залишку, %	41,8	92,5	90,0
Вміст водорозчинних, %	34,4	90,2	84,8
Вміст SO ₂ , %	2,8	4,3	5,6
В'язкість, 10 ⁻³ спз	12,0	–	–
рН 5 %-ого розчину	6,5	7,5	6,4

Дослідження проводили на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник BRUCER, Німеччина) з використанням призми (пігулки) бромиду калію. Отримані спектрограми (рис. 3.7) обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [202,235]. На підставі аналізу спектральних кривих виконали інтерпретацію смуг поглинання [169,201, 203,236-237] та розраховували їх відносну оптичну густину D_i/D_0 (табл. 3.9).

При розгляданні спектру *Retanal RCN 40*, синтезованого на основі аніонного акрилового полімеру, виявлено смуги поглинання, які вказують на наявність у структурі алканів та алкільних фрагментів (3390, 2930, 1453, 1324, 852, 787 см⁻¹); алкінів (2244 см⁻¹); -COOH, -COO⁻, -OH та -C-O- (1571, 1408 см⁻¹) груп карбонових кислот; гідроксильних груп спиртів (3390 см⁻¹); S=O груп сульфоксидів та сульфонів (1119 см⁻¹); внутрішньо- та міжмолекулярних водневих (3390 см⁻¹), а також ненасичених (1669, 852,787 см⁻¹) зв'язків.

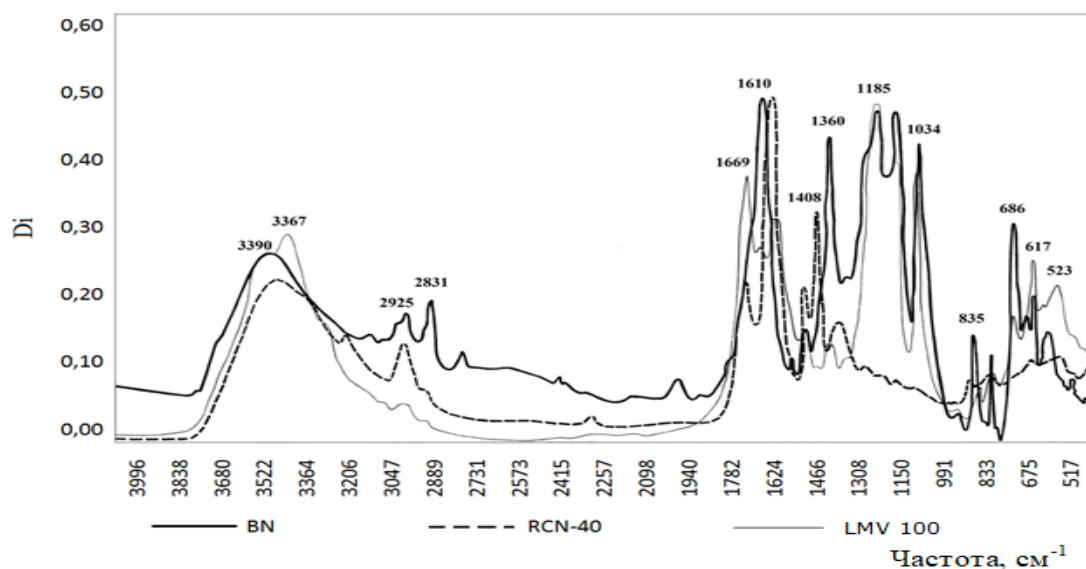


Рис. 3.7. Вихідні ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів для нейтралізації та подублювання-наповнювання

Таблиця 3.9

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах матеріалів для нейтралізації та подублювання-наповнювання

Інтерпретація смуг поглинання [169,201,203,236-237]		Експериментальні дані**		
Діапазон частот, cm^{-1} *	Віднесення	Retanal RCN 40	Retanal LMV 100	Politan BN
1	2	3	4	5
3550-3200 3600-3200 с, срд ~ 3400	внутрішньо- та міжмолекулярні Н-зв'язків в димерах і полімерах; ν ОН спиртів; ν ОН (водневі зв'язки)	$\frac{3390}{2,97}$	—	$\frac{3429}{2,86}$
3400-3350 срд	ν NH імінів C=NH	—	$\frac{3367}{18,39}$	—
3080-3030 сл	ν СН ароматичних сполук;	—	—	$\frac{3055}{0,26}$
2935-2920 2970–2950 2940-2915	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ алкільних фрагментів; $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ алкільних фрагментів; $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ в O-CH ₃	$\frac{2930}{1,00}$	$\frac{2953}{1,00}$	$\frac{2925}{0,98}$
2830-2815 срд	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ в алк-O-CH ₃	—	—	$\frac{2831}{1,48}$

Продовження табл. 3.9

1	2	3	4	5
~ 2500 2600-2540	ν R-SO-OH; ν S-H	–	–	$\frac{2716}{0,35}$
2360-1650 сл	комбінаційні ароматичних вуглеводнів	–	–	$\frac{2361}{0,13}$
		–	–	$\frac{1924}{0,45}$
2250-2100 сл	ν C \equiv C алкінів	$\frac{2244}{0,24}$	–	–
1680-1620 срд	ν C=C несупряжені	$\frac{1669}{1,92}$	–	–
1660-1480 пер 1690-1640	C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук	–	$\frac{1669}{4,47}$	–
1650-1550 сл	δ NH (асоційовані) амінів вторинних R-NH ₂	–	$\frac{1620}{2,54}$	–
1650-1580 срд 1660-1480 пер	δ NH (площинні) амінів первинних -NH ₂ ; ν (площинні) триазинового кільця; C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук	–	$\frac{1561}{3,15}$	–
1600-1575 пер 1650-1550 інт	ν ароматичного кільця; ν C=O карбонільних сполук	–	–	$\frac{1610}{7,08}$
1650-1550 с	ν_{as} C-O карбоксилат-аніонів карбонових кислот	$\frac{1571}{7,28}$	–	–
1525-1475 пер	ν ароматичного кільця	–	–	$\frac{1505}{0,24}$
1470-1390 1500-1400	ν (площинні) триазинового кільця	–	$\frac{1461}{0,81}$	–
1470-1435 срд, 1455 срд, сл	δ CH ₂ алканів; δ_{as} CH ₂ в O-CH ₃	$\frac{1453}{1,52}$	–	$\frac{1453}{0,46}$
~ 1410 1400-1200 срд	ν_{as} C-O, ν_{as} RCOO ⁻ ; δ OH карбонових кислот	$\frac{1408}{3,23}$	–	–
1380-1340 срд, сл	δ_s CH ₃ алканів	$\frac{1324}{1,00}$	$\frac{1362}{1,04}$	$\frac{1360}{1,07}$
1250-1180 срд	ν CN амінів втор., трет.	–	$\frac{1189}{7,05}$	–
1225-1175 сл	δ CH (площинні) ароматичних сполук	–	–	$\frac{1185}{5,63}$
1225-980 с 1119	ν S=O сульфоксидів та сульфонів; ν SO ₂	$\frac{1119}{0,23}$	$\frac{1124}{4,63}$	$\frac{1120}{5,93}$
1085-1050 срд	фрагмент -C-O- первинних спиртів	–	$\frac{1044}{4,60}$	–
1070-1000 сл	δ CH (площинні) ароматичних сполук	–	–	$\frac{1034}{4,93}$
850-790 сл	δ CH (позаплощинні) в RR'C=CR''H	$\frac{852}{0,27}$	–	–
865-810 срд	δ CH (позаплощинні) ароматичних сполук	–	–	$\frac{835}{1,39}$

Продовження табл. 3.9

1	2	3	4	5
875-775 срд	δ (позаплощинні) триазинового кільця	–	$\frac{814}{0,32}$	–
850-790 сл	δ СН (позаплощинні) в RR'С=CR''Н	$\frac{787}{0,27}$	–	–
770-760	δ (позаплощинні) чотирьох сусідніх атомів водню ароматичного кільця	–	$\frac{770}{0,42}$	$\frac{774}{1,07}$
900-650 сеп	δ NH (позаплощинні) амінів первинних -NH ₂	–	$\frac{681}{0,64}$	–
710-690 730-675	δ СН (позаплощинні) ароматичних сполук	–	–	$\frac{686}{3,22}$
710-570 сл 800-600	ν C-S тіолів та сульфідів; ν -C-S-C-	–	–	$\frac{656}{1,10}$
		–	–	$\frac{639}{1,02}$
		–	–	$\frac{617}{1,20}$
		–	–	$\frac{563}{0,63}$
< 700 срд, сл	δ OH (позаплощинні) спиртів та фенолів	$\frac{624}{0,40}$	–	–
		$\frac{515}{0,34}$	–	–
730-675	δ СН (позаплощинні) ароматичних сполук	–	$\frac{617}{1,20}$	–
~500 сл	ν S-S	–	$\frac{523}{0,73}$	–
510-470 сл	ν S-S в алк-S-S-алк	–	–	$\frac{474}{0,23}$

Примітка: * as - асиметричні, s - симетричні, ν - валентні, δ - деформаційні коливання; с - сильна смуга, срд - смуга середньої інтенсивності, сл - слабка смуга, д. сл - дуже слабка смуга, ш - широка смуга, пер - смуга змінної інтенсивності; ** чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0

В ІЧ-спектрі меламінвмісного засобу *Retanal LMV 100* спостерігаються смуги, які відповідають коливанням вуглеводневих фрагментів (2953, 1362 cm^{-1}), груп C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук (1669 cm^{-1}), азотовмісних груп NH, CN первинних, вторинних і третинних амінів (1620, 1189, 681 cm^{-1}), триазинового (1561, 1461, 814 cm^{-1}) та бензольного (770, 681 cm^{-1}) кілець, фрагментів -C-O- та гідроксильних груп спиртів (3367, 1044 cm^{-1}), сірковмісних утворень (1124 cm^{-1}); а також внутрішньо- та міжмолекулярних водневих (3367 cm^{-1}) і ненасичених (1669 cm^{-1}) зв'язків.

Особливістю спектрограми синтану-нейтралізатора Politan VN є присутність у його структурі не лише внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків та вуглецевих фрагментів (3429, 2925, 2831, 1453, 1360, cm^{-1}), а й

карбонільних сполук (1610 см^{-1}), ароматичних ($3055, 2361, 1924, 1610, 1505, 1185, 1034, 835, 774, 686\text{ см}^{-1}$) та сірковмісних ($2716, 1120, 656-474\text{ см}^{-1}$) угруповань.

Встановлено взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_{1120}/D_0 при частоті 1120 см^{-1} , яка відповідає коливанням сірковмісних угруповань, та вмістом SO_2 у матеріалах (величина достовірності апроксимації $R^2 = 1,0000$), що свідчить про коректність інтерпретації спектрів.

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії підтвердили інформацію щодо хімічної природи досліджуваних синтетичних матеріалів. Так, засіб *Retanal RCN 40*, дійсно, є похідною карбонової (акрилової) кислоти, на що вказують асиметричні валентні коливання груп С-О та RCOO^- , С-О карбоксилат-аніонів, а також деформаційні коливання ОН-груп карбонових кислот. Найменший серед трьох синтетичних матеріалів вміст SO_2 -груп підтверджено двома незалежними методами аналізу: хімічним ($2,8\%$ табл.3.8) та спектроскопічним (відповідна відносна оптична густина $D_{1119}/D_0 = 0,23$).

Наявність у структурі *Retanal LMV 100* меламіну підтверджується наявністю на його спектрограмі триазинових та бензольних кілець, груп $\text{C}=\text{N}$ у циклі ненасичених азотовмісних сполук, азотовмісних груп NH , CN первинних, вторинних і третинних амінів. Встановлено більш високий, ніж у *Retanal RCN 40*, вміст SO_2 -груп ($4,3\%$; відносна оптична густина $D_{1124}/D_0 = 4,63$).

Основною складовою органічного синтану-нейтралізатора *Politan BN*, дійсно, є нафталінсульфонова кислота, оскільки присутність ароматичних сполук у його структурі підтверджується валентними та деформаційними, у тому числі площинними, коливаннями ароматичного кільця при частотах $3055, 1610, 1505, 1185, 1034, 835, 686\text{ см}^{-1}$, а також комбінаційними коливаннями при 2361 та 1924 см^{-1} . Порівняно з іншими синтетичними матеріалами вміст SO_2 -груп у *Politan BN* найбільший ($5,6\%$; $D_{1120}/D_0 = 5,6$).

На підставі даних ІЧ-спектроскопії зроблено припущення, що завдяки своїй поліфункціональності досліджувані синтетичні матеріали здатні до взаємодії з основною складовою дерми – волокнистим колагеном. Для підтвердження цього цікаво було проаналізувати систему «колаген-хімічний матеріал» в присутності цих матеріалів.

3.2.2. ІЧ-спектроскопія системи «колаген-хімічний матеріал» в присутності синтетичних матеріалів для нейтралізації та додублювання-наповнювання

З урахуванням викладеного дослідили систему «колаген-хімічний матеріал», де у якості хімічних матеріалів застосували описані вище синтетичні матеріали, а у якості колагену – його модель у вигляді волокнистого препарату, який спочатку модифікували хромовим дубителем при витраті $5,0\%$ від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ протягом $1,0$ год, а потім ще додатково обробляли

протягом 1,0 год певним реагентом при температурі 35-40 °С і витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на сухий залишок). Після сушіння та подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Отримані ІЧ-спектри (рис. 3.8) обробили за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту», провели інтерпретацію смуг поглинання та визначили відносну оптичну густину D_i/D_0 .

При дослідженні спектру *Retanal RCN 40*, синтезованого на основі аніонного акрилового полімеру, виявлено смуги поглинання, які вказують на наявність у структурі алканів та алкільних фрагментів (3390, 2930, 1453, 1324, 852, 787 cm^{-1}); алкінів (2244 cm^{-1}); -COOH, -COO⁻, -OH та -C-O- (1571, 1408 cm^{-1}) груп карбонових кислот; гідроксильних груп спиртів (3390 cm^{-1}); S=O груп сульфоксидів та сульфонів (1119 cm^{-1}); внутрішньо- та міжмолекулярних водневих (3390 cm^{-1}), а також ненасичених (1669, 852, 787 cm^{-1}) зв'язків.

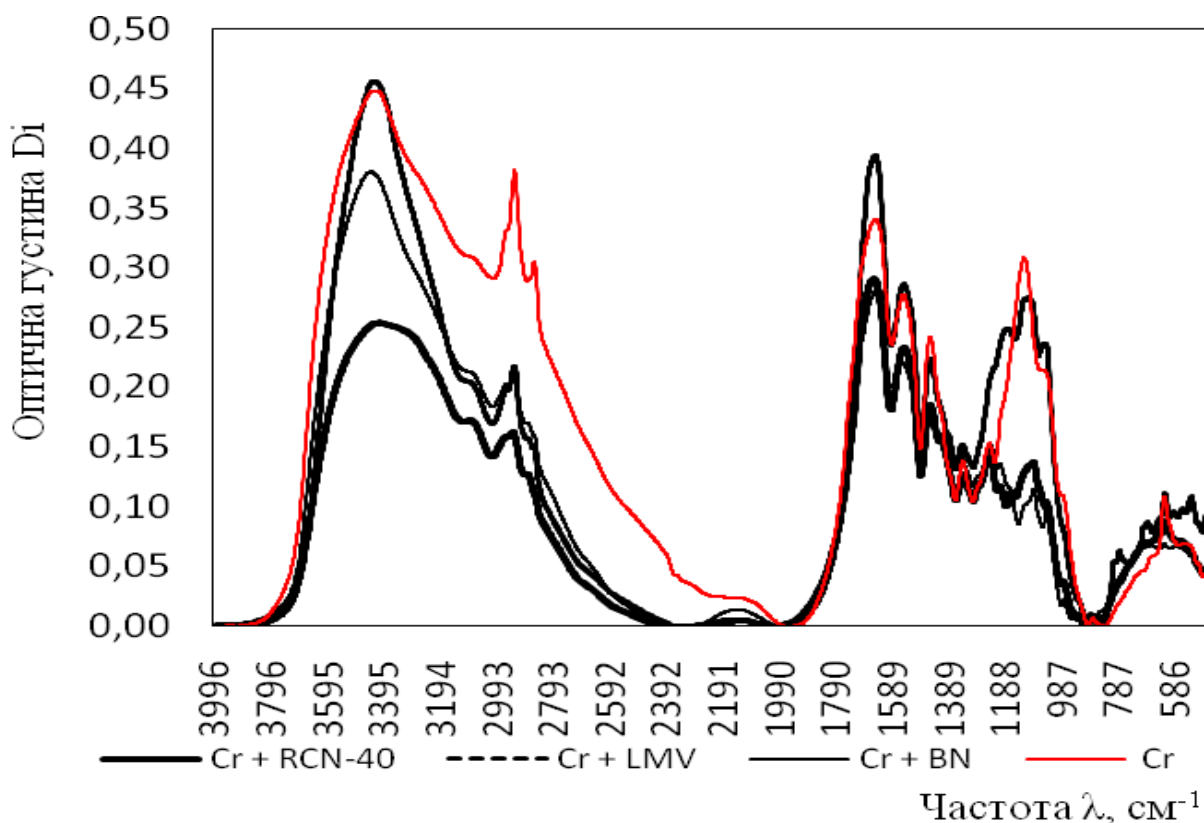


Рис. 3.8. Вихідні ІЧ-спектри хромованого препарату колагену до та після оброблення

В ІЧ-спектрі меламінвмісного засобу *Retanal LMV 100* спостерігаються смуги, які відповідають коливанням вуглеводневих фрагментів (2953, 1362 cm^{-1}), груп C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук (1669 cm^{-1}), азотовмісних груп NH, CN первинних, вторинних і третинних амінів (1620, 1189, 681 cm^{-1}), триазинового (1561, 1461, 814 cm^{-1}) та бензольного (770, 681 cm^{-1}) кілець, фрагментів -C-O- та гідроксильних груп спиртів (3367, 1044 cm^{-1}), сірковмісних утворень (1124 cm^{-1}); а також внутрішньо- й міжмолекулярних водневих (3367 cm^{-1}) і ненасичених (1669 cm^{-1}) зв'язків (табл. 3.10).

Особливістю спектрограми синтану-нейтралізатора Politan BN є присутність у його структурі не лише внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків та вуглецевих фрагментів (3429, 2925, 2831, 1453, 1360, cm^{-1}), а й карбонільних сполук (1610 cm^{-1}), ароматичних (3055, 2361, 1924, 1610, 1505, 1185, 1034, 835, 774, 686 cm^{-1}) та сірковмісних ($2716, 1120, 656-474 \text{ cm}^{-1}$) угруповань.

Таблиця 3.10

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрі хромованого колагену до та після оброблення синтетичними матеріалами для нейтралізації та подублювання-наповнювання

Інтерпретація смуг поглинання [14,16-17,54-55]	Експериментальні дані*				Зміна оптичної густини Z		
	Collagen + Cr	Collagen + Cr + Retanal RCN 40	Collagen + Cr + Retanal LMV 100	Collagen + Cr + Politan BN	Collagen + Cr + Retanal RCN 40	Collagen + Cr + Retanal LMV 100	Collagen + Cr + Politan BN
<i>1</i>	2	3	4	5	6	7	8
3431 срд Амід А (100 % ν NH); 3550-3450 ш ν OH спиртів; 3500-3300 пер ν NH ₂ амінів	$\frac{3431}{5,91}$	–	$\frac{3429}{8,50}$	$\frac{3435}{8,05}$	–	0,69	0,73
3600-3200 с, ш ν OH спиртів	–	$\frac{3408}{5,58}$	–	–	+	–	–
2962 с $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ алканів	$\frac{2955}{2,14}$	–	–	–	–	–	–
2926 сл ν CH ₂ алканів	$\frac{2925}{1,00}$	$\frac{2932}{1,01}$	$\frac{2926}{1,18}$	$\frac{2927}{1,26}$	0,99	0,85	0,79
2860-2850 срд ν_s CH ₂ алканів	$\frac{2855}{3,14}$	–	–	–	–	–	–
2360-1650 комбінаційні коливання ароматичних вуглеводнів	–	–	–	$\frac{2127}{0,20}$	–	–	+
1665-1640 с Амід I (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); ν C=O карбонільних сполук, кислот та їхніх похідних; 1680-1600 срд, сл ν C=C алкенів	$\frac{1643}{8,75}$	$\frac{1650}{33,20}$	$\frac{1644}{27,84}$	$\frac{1640}{17,39}$	0,26	0,31	0,50

Продовження табл. 3.10

<i>I</i>	2	3	4	5	6	7	8
1560-1530 срд Амід II (40 % δ CN, 60 % δ NH); COO ⁻ карбонових кислот	<u>1544</u> 6,54	<u>1543</u> 18,85	<u>1543</u> 13,96	<u>1547</u> 9,02	0,35	0,47	0,72
1460-1370 δ CH ₃ алканів;	<u>1449</u> 1,21	<u>1450</u> 10,33	<u>1449</u> 7,55	<u>1451</u> 2,67	0,12	0,16	0,45
1450-1290 сл δ C-H (заміщені) алкенів	–	–	–	<u>1402</u> 1,66	–	–	+
1345-1330 сл δ CH ₃ алканів	<u>1334</u> 1,00	<u>1335</u> 1,32	<u>1335</u> 1,19	<u>1337</u> 1,41	0,76	0,84	0,71
1260-1230 срд Амід III (10 % ν CO, 30 % ν CN, 30 % δ NH, 10 % δ O=CN); 1250-1020 сл ν CN амінів втор., трет.;	<u>1240</u> 9,99	<u>1238</u> 5,87	–	<u>1235</u> 4,22	1,70	–	2,37
1450-1200 срд ν OH спиртів							
1300-1200 с, срд ν COC етерів;	–	<u>1201</u> 4,12	<u>1097</u> 15,74	<u>1201</u> 3,90	+	+	+
1230-1200 срд ν C=O спиртів втор., трет.;							
ν COC дикарбон. кислот							
1200-1160 сл ν CO спиртів втор., трет.;	–	<u>1160</u> 4,82	<u>1173</u> 11,63	–	+	+	–
1200-1160 сл спирти втор.							
1150-1050 с ν COC естерів	<u>1117</u> 0,21	<u>1082</u> 8,88	–	<u>1082</u> 5,11	0,02	–	0,04
1070-1000 сл δ CH (площинні) ароматичних сполук	–	–	<u>1039</u> 13,11	<u>1031</u> 5,16	–	+	+
1070-1000 сл δ CH (площинні) ароматичних сполук	–	–	–	<u>974</u> 0,87	–	–	+
890-830 д.сл ν O-O пероксидів	<u>873</u> 1,82	–	<u>876</u> 0,47	–	–	3,86	–
<700 срд, сл δ OH (позаплощинні) спиртів та фенолів	<u>617</u> 1,06	<u>615</u> 2,15	<u>615</u> 1,53	–	0,49	0,69	–
	<u>522</u> 0,52	<u>540</u> 0,99	<u>520</u> 1,47	<u>518</u> 0,93	0,53	0,36	0,56
	<u>467</u> 0,39	–	<u>465</u> 3,98	<u>477</u> 1,11	–	0,10	0,35
	<u>432</u> 0,26	–	–	<u>436</u> 0,71	–	–	0,72

Примітка: * чисельник - частота λ , см⁻¹; знаменник - відносна оптична густина D_i/D₀;

+

- виявлено додаткові коливання
(нову смугу);

–

- не виявлено нові коливання
(нову смугу)

Аналіз одержаних даних виявив, що після оброблення досліджуваними реагентами найбільшим чином оптична густина в ІЧ-спектрі колагену (отже, й величина показника Z) змінюється внаслідок дії засобу *Retanal LMV 100* при частоті $876-873\text{ см}^{-1}$, якій у структурі білка відповідають валентні коливання груп О-О пероксидів. При дії двох інших реагентів (*Retanal RCN 40* і *Politan BN*) суттєві зміни спостерігаються в діапазоні хвильових чисел $1240-1235\text{ см}^{-1}$, якому відповідають валентні та деформаційні коливання, насамперед, азотовмісних груп Амиду II та амінів, гідроксильних груп спиртів (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Зміна оптичної густини в ІЧ-спектрах хромованого колагену під впливом застосованих матеріалів для нейтралізації та подублювання-наповнювання

Діапазон частот, см^{-1}	Найбільш прийнятні угруповання	Зміна оптичної густини Z ($Z > 1$)		
		Collagen + Cr + Retanal RCN 40	Collagen + Cr + Retanal LMV 100	Collagen + Cr + Politan BN
1240-1235	Амід III: - ν CO10 %, - ν CN30 %, - δ NH30 %, - δ O=CN ... 10 %; Аміни вторинні, третинні: ν CN; Спирти: ν OH	1,70	–	2,37
876-873	Пероксиди: ν O-O	–	3,86	–

Одержаний ефект можна пояснити взаємодією складових системи «колаген-хімічний матеріал» з утворенням зв'язків різного типу: наприклад, ковалентних зв'язків – вони можуть виникати як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмом; іонних зв'язків – їх поява зумовлена взаємним електростатичним тяжінням протилежно заряджених іонів; а також між- та внутрішньомолекулярних водневих. Серед усіх досліджуваних матеріалів меншу здатність до взаємодії з колагеном виявляє подублюючий засіб *Retanal RCN 40*, значення показника Z якого нижче порівняно з іншими препаратами в 1,1-1,4 рази.

Збільшення інтенсивності поглинання окремих смуг на спектрограмах обробленого колагену (на увазі маються ті випадки, коли $Z < 1$) можна пояснити проявом валентних та деформаційних коливань алканів, алкенів, ефірів та інших складових структури синтетичних матеріалів.

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено поліфункціональність аналізованих синтетичних матеріалів, їх спорідненість з колагеном, що виявляється в утворенні різноманітних зв'язків, головним чином, з азотовмісними, гідроксильними та пероксидними групами білка. Одержані результати були використані у подальших дослідженнях під час визначення технологічних можливостей цих матеріалів та їх використання у ресурсощадній технології рідинного оздоблення шкіри.

3.2.3. Вивчення технологічних можливостей досліджуваних синтетичних матеріалів під час нейтралізації та додублювання-наповнювання

Для обґрунтованого використання синтетичних матеріалів визначали їх технологічні можливості. З цією метою у роботі використали струганий шкіряний напівфабрикат Вет блу, який отримали за відомою методикою виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини [206].

Показники вихідного напівфабрикату цілком відповідали вимогам нормативної документації [29]: масова частка вологи становила 56 ± 2 %; масова частка оксиду хрому $4,2 \pm 0,1$ %; температура зварювання 118 ± 1 °С; товщина $0,7 \pm 0,1$ мм.

Скомплектовані за методом асиметричної бахроми дослідні *групи 1–6* по два зразки у кожній групі обробляли за згаданою вище методикою [205] з деякими корективами. Так, додублювання сполуками хрому не проводили через високу гідротермічну стійкість напівфабрикату. Тому загальна схема оброблення була така: промивання 1 – *нейтралізація* – промивання 2–3 – фарбування – промивання 4 – жирування – промивання 5 – *додублювання-наповнювання* – промивання 6. Синтетичні матеріали застосували у процесах нейтралізації та додублювання-наповнювання.

Обробляти зразки починали з промивання 1, яке проводили протягом 30 хв при РК 1,5. Подальшу *нейтралізацію* здійснювали за таких умов: РК 1,0 температура 32–35 °С, тривалість 1,0–1,5 год. *Групи 1–3* нейтралізували форміатом та гідрокарбонатом натрію при витраті 0,6 та 1,5 % відповідно; *групи 4–6* обробляли синтаном-нейтралізатором *Politan VN* при витраті 3,5 %. Закінчення процесу контролювали шляхом визначення наскрізного профарбування зрізу напівфабрикату (синє забарвлення індикатором бромкрезол зелений) та величини рН відпрацьованого розчину (не менше 4,0–5,5). Промивання 2 і 3 проводили протягом 30 хв при РК 1,5, температурі 30 °С (промивання 2 – в присутності 0,2 % ПАР у вигляді Савенолу NWP). Процес фарбування виконували за таких параметрів: РК 1,0, температура 32–35 °С, тривалість 2,0 год; барвник Grey-M (після розведення водою у співвідношенні 1:10) дозували в один прийом у кількості 4,0 %. Після повного поглинання барвника до розчину додавали розведену (1:10) мурашину кислоту у кількості 1,0 % та продовжували

оброблення ще 30 хвилин. Після промивання 4 (РК 1,5, температура 50–55 °С, тривалість 15 хвилин) здійснювали емульсійне жирування препаратом СМХ-473 при витраті жиру 5,0 % (у перерахунку на 100 %-вий жир), РК 1,0, температурі 50–55 °С, тривалості 1,0 год. Після жирування та 10-тихвилинного промивання 5 при РК 1,5 виконували додублювання-наповнювання протягом 1,0 год при РК 1,0, температурі 35–40 °С і витраті органічних дубителів 4,0 % (у перерахунку на дубильні речовини). Заключне промивання бпроводили протягом 15 хв при РК 1,5, температурі 35–40 °С. Витрату матеріалів у всіх випадках розраховували від маси вихідного напівфабрикату. Більш наочно особливості умов оброблення різних груп відображена у *табл. 3.12*.

Таблиця 3.12

Умови рідинного оздоблення шкір з використанням синтетичних матеріалів під час нейтралізації та додублювання-наповнювання (перша серія дослідів)

Група	Нейтралізація		Додублювання-наповнювання	
	реагент	витрата, %	реагент	витрата, %
1	Форміат натрію Карбонат натрію	0,6 1,5	Таніди квебрахо	4,0
2			Retanal LMV 100	4,0
3			Retanal RCN40	4,0
4	Politan BN	3,5	Таніди квебрахо	4,0
5			Retanal LMV 100	4,0
6			Retanal RCN40	4,0

Ніяких ускладнень під час оброблення зразків дослідних груп не виникало. Після закінчення рідинного оздоблення, сушильно-зволожувальних процесів та операцій одержані шкіри були наповненими та м'якими, мали приємний гриф, наскрізне профарбування дерми й чисту, рівномірно зафарбовану лицьову поверхню.

За результатами хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань одержаних шкір у вигляді шкір до покриття (Красту) визначали вплив умов оброблення на показники якості (*табл. 3.13*). Таким чином виявили, що показники масової частки вологи (на рівні 13,0–14,5 %), оксиду хрому (4,1–4,2 %) та речовин, екстрагованих органічними розчинниками (8,7–9,0 %), цілком відповідають вимогам нормативної документації [29].

Незалежно від умов додублювання-наповнювання нейтралізація новим синтаном-нейтралізатором *Politan BN* (групи 4–6) підвищує рН хлоркалієвої витяжки шкіри на 0,5–0,7 одиниць у порівнянні з традиційним способом нейтралізації форміатом і карбонатом натрію (групи

1–3). За однакових умов нейтралізації найбільше значення цього показника досягається у разі подублювання-наповнювання засобом *Retanal LMV 100* (групи 2 та 5), особливо після нейтралізації синтаном-нейтралізатором *Politan BN* (група 5). Це можна пояснити властивостями застосованих реагентів, наприклад, рН вихідного 5 %-ого розчину *Retanal LMV 100* становить 7,5 проти 4,5 для танідів квебрахо та 6,5 для *Retanal RCN 40*.

Таблиця 3.13

Результати хімічного аналізу зразків шкіри, отриманих з використанням обраних матеріалів для нейтралізації та подублювання-наповнювання

Група	Значення рН хлоркалієвої витяжки	Масова частка, % (на абс. суху речовину)		
		оксид хрому	загальна кількість жиру	речовини, екстраговані органічними розчинниками
1	4,4	4,2	14,9	8,9
2	4,6	4,1	15,1	9,0
3	4,4	4,1	14,5	8,7
4	5,1	4,1	15,1	9,0
5	5,3	4,1	14,9	8,9
6	4,9	4,2	14,6	8,7

Різний вплив умов оброблення на властивості шкіри до покриття підтверджено результатами її фізико-механічних випробувань (табл. 3.14). Відразу слід зазначити невисокі показники міцності шкіри в цілому (границі міцності під час розтягування σ_p) та її лицьового шару σ_n , які не відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 Шкіра для верху взуття (не менше $1,5 \cdot 10$ МПа), що, обумовлено, скоріш за все, низькою якістю вихідної сировини та відсутністю операцій заключного оздоблення.

При визначенні впливу умов подублювання-наповнювання на фізико-механічні властивості всіх зразків, нейтралізованих формиатом та карбонатом натрію (групи 1–3), найбільш високі показники міцності, виходу по товщині та об'єму виявлено для *Retanal RCN 40* (група 3): так, у порівнянні з іншими варіантами оброблення (групами 1 та 2) показники міцності зразків в цілому σ_p та міцності їх лицьового шару σ_n більше у 1,3–1,5 і 1,3–1,8 рази відповідно, виходу по товщині – на 3,3–5,0 % абс., об'ємного виходу – у 1,2–1,5 рази. При цьому найбільше (78,6 %) подовження при розриві L_p мають зразки, подублені-наповнені засобом *Retanal LMV 100*, найменше (49,8 %) – танідами квебрахо. Подублювання-наповнювання танідами квебрахо найбільшим чином сприяє виходу по площі (підвищення на 8,0–8,3 % абс.), пористості (2,9–4,0 % відн.) та наданню шкірі водовідштовхувальних властивостей (час поглинання краплі води зростає у 1,2–2,9 рази).

**Результати фізико-механічних випробувань шкір, отриманих
з використанням обраних матеріалів для нейтралізації
та подублювання-наповнювання**

Група	Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	Міцність лицьового шару σ_{lp} , 10 МПа	Подовження при розриві L_p , %	Об'ємний вихід VR , $\text{см}^3/100$ г білка	Вихід по товщині ΔT , %*	Вихід по площі ΔS , %*	Пористість P , %	Паропроникність PP , $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$	Час поглинання краплі води PK , с	Узагальнена цільова функція Y_{zag} , г
1	0,55	0,45	49,8	220,5	111,9	98,6	69,5	3,6	72	0,029
2	0,65	0,60	78,6	273,7	113,6	90,9	67,5	3,5	61	0,024
3	0,85	0,80	66,6	331,8	116,9	90,6	66,7	3,5	25	0,022
4	0,66	0,64	51,9	251,3	110,6	99,2	68,3	3,6	49	0,024
5	0,86	0,86	62,7	323,6	90,6	112,0	67,5	3,5	49	0,018
6	0,83	0,82	45,8	334,4	99,9	106,4	66,3	3,4	45	0,020

Примітка: * щодо вихідного напівфабрикату

За результатами оцінювання впливу подублювання-наповнювання на властивості зразків після нейтралізації Politan VN (групи 4–6) виявлено дещо інші закономірності. Найбільш високі показники міцності, пружно-пластичних властивостей та виходу по площі при найменшій наповненості шкіри виявлено у групі 5 при використанні засобу *Retanal LMV 100*, оскільки порівняно з групами 6–7 показники міцності шкіри в цілому та міцності її лицьового шару вище у 1,1–1,3 рази, подовження при розриві – у 1,2–1,4 рази, вихід по площі – на 5,6–12,8 % абс. Разом з тим, вихід по товщині у цьому варіанті менший від інших на 9,3–20,0 % абс. Найкраще формування об'єму дерми спостерігається у випадку подублювання-наповнювання *Retanal RCN 40* (група 6; показник об'ємного виходу становить $334,4 \text{ см}^3/100$ г білка, що на 3,2–24,9 % відн. більше від показника у групах 4, 5).

Порівняно з нейтралізацією солями натрію нейтралізація синтаном-нейтралізатором Politan VN суттєво покращує показники міцності шкірив цілому σ_p та її лицьового шару σ_{lp} у разі подублювання-наповнювання танідами квебрахо (відповідно на 16,7 і 29,7 % відн.) та синтаном *Retanal LMV100* (на 24,4 і 13,0 % відн.), і, навпаки, призводить до їх погіршення при використанні *Retanal RCN 40* (на 2,4 і 40,4 % відн.). Вид нейтралізатора по-різному впливає і на показник подовження при розриві: так, після

нейтралізації синтаном *Politan BN* у порівнянні з нейтралізацією солями натрію додублювання-наповнювання танідами квебрахо сприяє підвищенню цього показника на 4,0 % відн., а додублювання-наповнювання *Retanal LMV 100* і *Retanal RCN 40* – навпаки, його зменшенню відповідно на 25,4 і 45,4 % відн. У всіх випадках нейтралізація синтаном-нейтралізатором *Politan BN* покращує формування об'єму дерми. При цьому комбінування нейтралізації *Politan BN* з додублюванням-наповнюванням засобами *Retanal LMV 100* і *Retanal RCN 40* позитивно впливає на вихід шкіри по площі, що можна пояснити різним характером розподілу та взаємодії застосованих реагентів у структурі дерми.

Гігієнічні властивості шкіри до покриття оцінювали за показником паропроникності, який у всіх групах знаходився приблизно на одному рівні – 3,4–3,6 мг/см²·год. Невисокі значення показника «час поглинання краплі води» (25–72 с) при використанні застосованих у роботі синтетичних матеріалів, скоріш за все, можна пояснити їх гідрофільною природою та відсутністю покриття на шкірі, нанесення якого, як було встановлено раніше для полімерних сполук – похідних акрилової та малеїнової кислот [238], може покращити цей показник.

На підставі комплексного оцінювання найважливіших показників фізико-механічних, гігієнічних та технологічних властивостей шкіри за допомогою узагальненої цільової функції встановлено найбільш прийнятні умови проведення процесів нейтралізації та додублювання-наповнювання шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини: *нейтралізація синтаном-нейтралізатором Politan BN, додублювання-наповнювання мелаїновмісним засобом Retanal LMV 100 (група 5, Узаг, r = 0,018)*.

Одержані результати використали у подальших дослідженнях, присвячених відпрацюванню технологічних параметрів рідинного оздоблення.

3.2.4. Оптимізація процесів рідинного оздоблення шкіри для верху взуття з використанням обраних хімічних матеріалів

У викладеному вище відображено результати дослідження процесів жирування, нейтралізації і додублювання-наповнювання шкіри [239] з використанням сучасних хімічних матеріалів провідних іноземних фірм SMIT&ZOOM, Cromogeniaunits та Codyeco S.p.a. Експериментально встановлено, що жирування препаратом *Sulphirool C* на основі сульфітованого риб'ячого жиру дозволяє забезпечити ергономічні та гігієнічні показники шкіри; нейтралізація синтаном *Politan BN* на основі ароматичних сполук з подальшим додублюванням-наповнюванням засобом *Retanal LMV 100* на основі мелаїну позитивно позначається на її показниках міцності, виходу по об'єму та площі. Оскільки в умовах проведеного експерименту змінювали лише вид застосованих матеріалів, метою даного етапу роботи було визначити найбільш раціональні витрати

Politan BN при нейтралізації, *Retanal LMV 100* – при подублюванні-наповнюванні, а також встановити співвідношення жирувальних препаратів *CMX-473* і *Sulphirool C* при жируванні. Вибір цих хімічних матеріалів пояснюється прагненням надати шкірам комплексу покращених функціонально-експлуатаційних властивостей (міцнісних, пружно-пластичних та гігієнічних) при більш раціональному використанні сировинно-матеріальних ресурсів.

Як і раніше, на цьому етапі дослідження використали отриманий за відомою методикою виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини [206] струганий шкіряний напівфабрикат Вет блу, показники якого цілком відповідали вимогам нормативної документації [29]. Скомплектовані за методом асиметричної бахроми *дослідні групи 1-8* по два зразки у кожній групі обробляли відповідно до методики [239].

З метою отримання об'єктивних результатів дослідження використали хімічні, фізико-механічні та статистичні методи аналізу натуральної шкіри, у тому числі комп'ютерне моделювання [240].

Для визначення параметрів процесу рідинного оздоблення застосували метод повного факторного експерименту типу 2^3 , що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу та обрати найбільш оптимальний варіант [240].

За результатами попередніх пошукових дослідів визначили найбільш важливі фактори (x_1 – витрата *Politan BN* при нейтралізації, %; x_2 – витрата *Retanal LMV 100* при подублюванні-наповнюванні, %; x_3 – співвідношення витрати жирувальних препаратів *Sulphirool C* та *CMX-473*, %), а також їх рівні варіювання (табл. 3.15).

Таблиця 3.15

Рівні варіювання факторів
(друга серія дослідів)

Найменування фактора	Витрата регентів, %		
	Politan BN	Retanal LMV 100	Sulphirool C : CMX 473
Кодоване позначення	x_1	x_2	x_3
Нульовий рівень x_{i0}	4,5	4,0	2,5 : 2,5
Нижній рівень x_{imin}	3,0	3,0	1,5 : 3,5
Верхній рівень x_{imax}	4,0	5,0	3,5 : 1,5

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали фізико-механічні та гігієнічні показники готової шкіри, які дають достатньо повне уявлення про ефективність процесу рідинного оздоблення: границю міцності під час розтягування σ_p , подовження під час напруження 10 МПа L_{10} , абсолютну паропроникність (у подальшому просто паропроникність) $ПП$ та об'ємний вихід VR .

У *контрольній групі 9к* нейтралізацію виконували сумішшю карбонату та формиату натрію при витраті 0,6 та 1,5 % відповідно, подублювання-наповнювання не проводили, а жирування здійснювали одним препаратом

СМХ 473 при витраті 5,0 %. Витрату всіх матеріалів визначали від маси зразків у перерахунку на активну речовину.

Дослідження виконували у лабораторних умовах у скляних ємностях на установці для збовтування, завдяки чому забезпечувалися необхідний температурний режим, постійне перемішування (частота обертання 8–10 хв⁻¹). Під час оброблення дослідних груп ускладнень не виявлено, зразки шкір до та після покриття були наповненими, м'якими, з чистою шовковистою лицьовою поверхнею. Після проведення сушильно-зволожувальних процесів та операцій виконали заключне оздоблення шкіри шляхом дворазового нанесення покриття такого складу, мас. ч.: Codyeco RPI 4377 (18 %) – 150; Акрил 1755 (28,6 %) – 100; казеїн (10 %) – 50; воскова емульсія (20 %) – 40; вода – 200. Витрата – 70±10 г/м². Для закріплення застосували склад, мас. ч.: нітроемульсія LE 5555 (80 %) – 100; вода – 100. Витрата – 55 ± 10 г/м².

Матриця планування експерименту із зазначенням значень факторів та функцій відгуку наведені у табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Значення факторів та функцій відгуку

П.ч.	Значення факторів			Значення функцій відгуку					
				σ_p , 10 МПа			L_{10} , %		
	X_1	X_2	X_3	Y_{1u}^1	Y_{2u}^1	Y_u^1	Y_{1u}^2	Y_{2u}^2	Y_u^2
<i>l</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
1	+1	+1	+1	1,83	2,06	1,95	40,91	40,33	40,62
2	+1	+1	-1	1,56	1,41	1,49	38,82	34,32	36,57
3	+1	-1	+1	1,84	1,77	1,81	45,04	41,90	43,47
4	+1	-1	-1	1,63	1,45	1,54	40,50	39,59	40,05
5	-1	+1	+1	1,38	1,42	1,40	45,98	41,00	43,49
6	-1	+1	-1	1,48	1,55	1,52	57,35	45,06	51,21
7	-1	-1	+1	1,53	1,51	1,52	38,50	30,50	34,50
8	-1	-1	-1	1,80	1,78	1,79	32,30	30,60	31,45

Продовження табл. 3.16

<i>l</i>	Значення функцій відгуку					
	$ПП$, мг/см ² · год			VR , см ³ /100 г білка		
	Y_{1u}^3	Y_{2u}^3	Y_u^3	Y_{1u}^4	Y_{2u}^4	Y_u^4
<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	
1	2,61	2,21	2,41	340,8	329,6	335,2
2	1,80	1,08	1,44	324,8	316,8	320,8
3	1,88	1,08	1,48	314,3	303,7	309,0
4	1,40	1,02	1,21	319,3	309,3	314,3
5	1,99	1,98	1,99	322,0	309,1	315,5
6	1,08	1,10	1,09	296,0	286,0	291,0
7	1,27	1,30	1,29	318,6	310,4	314,5
8	1,40	1,30	1,35	319,6	310,3	315,

Для розрахунку та побудови оптимальної області процесу рідинного оздоблення використали комп'ютерну програму MathCAD [59].

Після оброблення результатів експерименту отримали адекватні математичні моделі рівнянь регресії (3.1-3.4) у кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників готової шкіри від витрати основних реагентів:

1. Границя міцності під час розтягування:

$$Y_1 = 1,63 + 0,07 X_1 + 0,06 X_1 X_2 + 0,14 X_1 X_3 \quad (3.1)$$

Критерій Фішера $F = 2,96 < F_{табл} = 3,84$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у числівнику $f_2 = 4$), рівняння адекватне. Критерій Кохрена $G = 0,44 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_0^2 = S_u^2 = 0,68$. Критерій Стьюдента $t_{табл} = 2,31$, тоді $t_{b0} = 75,06 > t_{табл}$, значущий; $t_{b1} = 3,18 > t_{табл}$, значущий; $t_{b2} = 1,79 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b3} = 1,96 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b12} = 2,77 > t_{табл}$, значущий; $t_{b13} = 6,41 > t_{табл}$, значущий; $t_{b23} = 2,02 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b123} = 0,23 < t_{табл}$, незначущий. Похибка 0,1 %;

2. Подовження під час напруження 10 МПа:

$$Y_2 = 40,17 + 2,80 X_2 - 4,38 X_1 X_2 \quad (3.2)$$

Критерій Фішера $F = 1,13 < F_{табл} = 4,07$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у числівнику $f_2 = 3$), рівняння адекватне. Критерій Кохрена $G = 0,55 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_0^2 = S_u^2 = 17,13$. Критерій Стьюдента $t_{табл} = 2,31$, тоді $t_{b0} = 38,83 > t_{табл}$, значущий; $t_{b1} = 0,01 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b2} = 2,71 > t_{табл}$, значущий; $t_{b3} = 0,35 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b12} = 4,24 > t_{табл}$, значущий; $t_{b13} = 1,47 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b23} = 1,23 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b123} = 1,38 < t_{табл}$, незначущий. Похибка 4,1 %;

3. Паропроникність:

$$Y_3 = 1,53 + 0,2 X_2 + 0,26 X_3 - 0,21 X_2 X_3 \quad (3.3)$$

Критерій Фішера $F = 0,98 < F_{табл} = 3,84$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у числівнику $f_2 = 4$), рівняння адекватне. Критерій Кохрена $G = 0,20 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_0^2 = S_u^2 = 0,09$. Критерій Стьюдента $t_{табл} = 2,31$, тоді $t_{b0} = 20,18 > t_{табл}$, значущий; $t_{b1} = 1,37 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b2} = 2,64 > t_{табл}$, значущий; $t_{b3} = 3,41 > t_{табл}$, значущий; $t_{b12} = 1,19 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b13} = 0,68 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b23} = 2,73 > t_{табл}$, значущий; $t_{b123} = 0,43 < t_{табл}$, незначущий. Похибка 0,3 %;

4. Об'ємний вихід:

$$Y_4 = 314,4 + 5,45 X_1 + 4,43 X_3 - 4,16 X_1 X_2 + 5,58 X_2 X_3 \quad (3.4)$$

Критерій Фішера $F = 3,58 < F_{табл} = 3,64$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 8$; число ступенів свободи у чисельнику $f_2 = 5$), рівняння адекватне. Критерій Кохрена $G = 0,49 < G_{табл} = 0,68$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 8$), дисперсія відтворювана, похибка досліду $S_0^2 = S_u^2 = 51,38$. Критерій Стьюдента $t_{табл} = 2,31$, тоді $t_{b0} = 333,06 > t_{табл}$, значущий; $t_{b1} = 2,51 > t_{табл}$, значущий; $t_{b2} = 0,68 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b3} = 2,32 > t_{табл}$, значущий; $t_{b12} = 3,89 > t_{табл}$, значущий; $t_{b13} = 1,04 < t_{табл}$, незначущий; $t_{b23} = 3,12 > t_{табл}$, значущий; $t_{b123} = 0,38 < t_{табл}$, незначущий. Похибка 5,1 %.

З одержаних рівнянь регресії випливає, що з окремих факторів для *границі міцності під час розтягування та об'ємного виходу* (рівняння 3.1,3.4) вагомими є витрата синтану-нейтралізатора *Politan BN*, а для *подовження під час напруження 10 МПа* (рівняння 3.2) – витрата додублюючого засобу *Retanal LMV 100*, з підвищенням яких вищезгадані показники зростають.

Вагомим фактором для *паропроникності* є співвідношення жирувальних препаратів (рівняння 3.3). При цьому покращення даного показника уможливується при більшій витраті *Sulphirol C* у порівнянні із *СМХ 473*. Позитивно впливає на показники *об'ємного виходу та паропроникності* жирувальна композиція, у якій більша частка жиру також припадає на *Sulphirol C*. Крім того, встановлено, що сумісний вплив факторів X_1X_2 призводить до зниження *подовження під час напруження 10 МПа та об'ємного виходу*, а сумісний вплив факторів X_2X_3 – *паропроникності*.

Оскільки досліджуваний процес описується декількома рівняннями регресії (важливими є декілька вихідних змінних), наступним завданням стало вирішення компромісної задачі оптимізації. Користуючись отриманими математичними моделями рівнянь, у середовищі програми MathCAD побудували діаграму технологічних процесів рідинного оздоблення (рис. 3.9), яка відображає раціональну область показників шкіри [240-241].

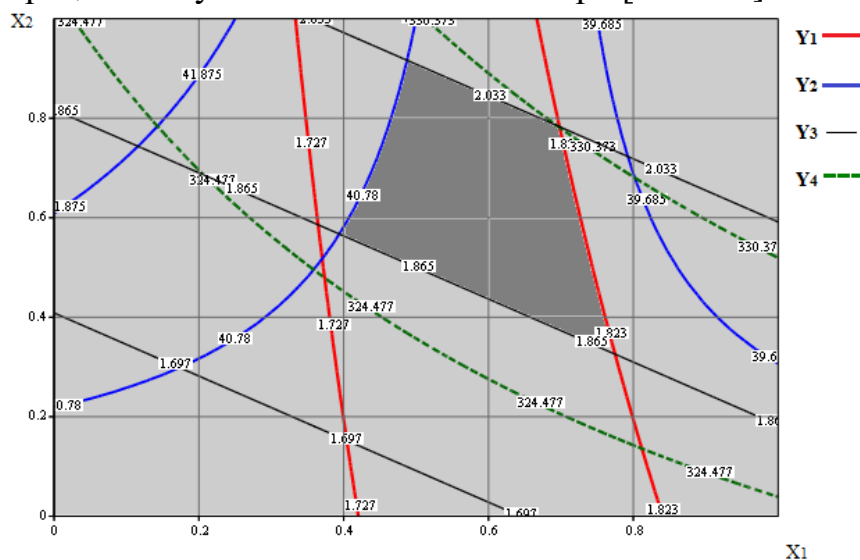


Рис.3.9. Діаграма раціональної області параметрів рідинного оздоблення

Для встановлення раціональних параметрів рідинного оздоблення за безградієнтним методом пошуку оптимуму розраховали відносні умовно-оптимальні показники шкіри у кодованих одиницях: $X_1 = 0,6$; $X_2 = 0,7$; $X_3 = +1$, яким відповідають такі функції відгуку, як границя міцності під час розтягування $Y_u^1 = 1,80 \cdot 10$ МПа; подовження під час напруження 10 МПа $Y_u^2 = 39,5$ %; абсолютна паропроникність $Y_u^3 = 1,95$ мг/см² · год; об'ємний вихід $Y_u^4 = 328$ см³/100 г білка.

Отже, раціональними параметрами оброблення є витрата *Politan BN* $x_1 = 3,6$ % при нейтралізації, *Retanal LMV 100* $x_2 = 4,5$ % при подублюванні-наповнюванні; співвідношення витрати жирувальних препаратів *Sulphirool C* та *CMX-473* $x_3 = 3,5$ % : 1,5 % (або 70 : 30) при загальній витраті жиру 5,0 %.

Додатково проаналізували вплив умов рідинного оздоблення на такі важливі характеристики готової шкіри, як міцність лицьового шару σ_L , рівномірність розподілу у різних напрямках показників одновісного розтягування (границі міцності під час розтягування K_{op} , напруження під час появи тріщин лицьового шару $K_{от}$ та подовження під час напруження 10 МПа K_{L10}), вихід по товщині та площі, час поглинання краплі води (табл. 3.17).

Таблиця 3.17

Результати фізико-механічних випробувань шкіри

Група	Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	Напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_L , 10 МПа	Подовження під час напруження 10 МПа, L_{10} , %	Абсолютна паропроникність ПП, мг/см ² · год	Об'ємний вихід VR, см ³ /100 г білка	Коефіцієнт рівномірності K_{σ_p}	Коефіцієнт рівномірності K_{σ_L}	Коефіцієнт рівномірності K_{L10}	Вихід по товщині, %*	Вихід по площі, %*	Час поглинання краплі води, год
1	1,95	1,90	40,6	2,41	335,2	0,90	0,90	0,94	89,7	95,4	$\geq 2,0$
2	1,49	1,44	36,5	1,44	320,8	0,97	0,97	0,95	90,0	97,6	2,0
3	1,81	1,76	43,5	1,48	309,0	0,98	0,98	0,95	89,1	94,7	$\geq 2,0$
4	1,54	1,49	40,0	1,21	314,3	0,95	0,95	0,70	82,1	94,3	1,5
5	1,40	1,35	43,5	1,99	315,5	0,90	0,90	0,81	90,0	97,5	1,5
6	1,52	1,38	51,2	1,09	290,9	0,70	0,70	0,66	87,6	98,4	1,7
7	1,52	1,47	34,5	1,29	314,5	0,95	0,95	0,80	87,9	98,7	2,0
8	1,79	1,78	31,4	1,35	314,9	0,90	0,90	0,79	85,0	91,9	1,5
9к	1,45	1,45	40,9	0,93	256,9	0,95	0,95	0,94	90,0	90,3	1,5

Примітка: * щодо вихідного напівфабрикату

Було встановлено, що у більшості випадків такі показники дослідних груп як границя міцності під час розтягування σ_p (групи 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8) та напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_n (групи 1, 3, 4, 7, 8) покращуються порівняно з показниками контрольної групи 9к. Найбільш високий показник міцності лицьової поверхні шкіри σ_n ($1,90 \cdot 10$ МПа) досягається у групі 1 при максимальній витраті синтанів і жирувального препарату *Sulphirool C*, найнижчий ($1,35 \cdot 10$ МПа) – у групі 5 при мінімальній витраті синтану *Politan BN*, максимальній витраті синтану *Retanal LMV* і співвідношенні жирувальних препаратів 70 : 30.

При визначенні впливу умов оброблення на вихід шкір по товщині встановлено зменшення цього показника у групах 1, 3, 4, 6, 7 та 8 на 0,3–7,9 % абс. порівняно з контрольним показником. Разом з тим, у всіх випадках умови оброблення дослідних шкір позитивно впливають на вихід по площі (підвищення показника на 1,6–8,4 % щодо контрольного), що пов'язано з особливостями розподілу та взаємодії застосованих реагентів у структурі дерми. При оцінюванні гідрофобних характеристик готових шкір з покриттям встановлено найбільший час поглинання краплі води ($\geq 2,0$ год) у дослідних групах 1 та 3, що можна пояснити високою адгезією покриття внаслідок спорідненості матеріалів покривної фарби до поверхні шкіряної матриці.

В цілому найкращі технологічні властивості шкіри забезпечуються у групах 2 і 3, оскільки порівняно з контрольним варіантом оброблення (група 9к) підвищуються коефіцієнти рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри показників границя міцності під час розтягування K_{sp} та напруження під час появи тріщин лицьового шару K_{sn} (відповідно на 2,1 і 3,2 %), подовження під час напруження 10 МПа K_{L10} (на 1,1 %). В інших випадках ці показники знаходяться на рівні з контрольними або дещо гірші.

3.2.5. Розроблення технології рідинного оздоблення шкіри для верху взуття з використанням визначених хімічних матеріалів

Результати попередніх досліджень стали підґрунтям для розроблення технології виробництва хромової шкіри для верху взуття з козлини шляхом використання сучасних нових синтетичних та жирувальних матеріалів під час рідинного оздоблення. Технологічні параметри та послідовність проведення фізико-хімічних процесів наведено нижче:

1. *Промивання*: рідинний коефіцієнт /РК/ 1,5, температура 30–35 °С, тривалість 0,5 год;

2. *Нейтралізація*: РК 1,0, температура 32–35 °С, тривалість 1,0–1,5 год, витрата *Politan BN* 3,6 % (у перерахунку на сухий залишок). Закінчення процесу визначається за рН відпрацьованого розчину індикатором бромкрезол зелений;

3. *Промивання*: РК 1,5, температура 30 °С, тривалість 0,5 год;

4. *Промивання*: РК 1,5, температура 30 °С, неіоногенна поверхнево-активна речовина (наприклад, Савенол NWP) 0,2 %, тривалість 0,5 год;

5. Фарбування: РК 1,0, температура 32-35 °С, тривалість 2,0 год, витрата барвника, розведеного водою у співвідношенні 1:10, 4,0 %. Після повного поглинання барвника до розчину додається розведена (1:10) мурашина кислота у кількості 1,0 %, оброблення продовжується ще 30 хв;

6. *Промивання*: РК 1,5, температура 50-55 °С, тривалість 15 хв;

7. *Емульсійне жирування*: РК 1,0, температура 50-55 °С, тривалість 1,0 год; суміш препаратів Sulphirol С та СМХ-473 у співвідношенні 70:30 при загальній витраті жиру 5,0 % (у перерахунку на 100 %-ий жир);

8. *Промивання*: РК 1,5, температура 35-40 °С, тривалість 15 хв;

9. *Додублювання-наповнювання*: РК 1,0, температура 35-40 °С, тривалість 1,0 год, Retanal LMV 100 4,5 % (у перерахунку на сухий залишок);

10. *Промивання*: РК 1,5, температура 35-40 °С, тривалість 15 хв.

Витрата всіх матеріалів розраховується від струганої маси з урахуванням активності (або сухого залишку) застосованих реагентів.

Всі попередні та подальші процеси та операції виконуються за відомою методикою виробництва хромової шкіри для верху взуття з козлини.

Ефективність нової технології оцінювали на підставі аналізу фотографій мікроскопічних зрізів, хімічного складу та фізико-механічних випробувань шкіри хромового дублення з козлини. Для порівняння використали зразки шкіри, обробленої у такій саме послідовності, але процес нейтралізації проводили в присутності 0,6 % карбонату та 1,5 % форміату натрію, процес жирування – з використанням лише композиції СМХ 473 (витрата 5,0 %), додублювання-наповнювання – танідів квебрахо (витрата 4,5 % від маси зразків).

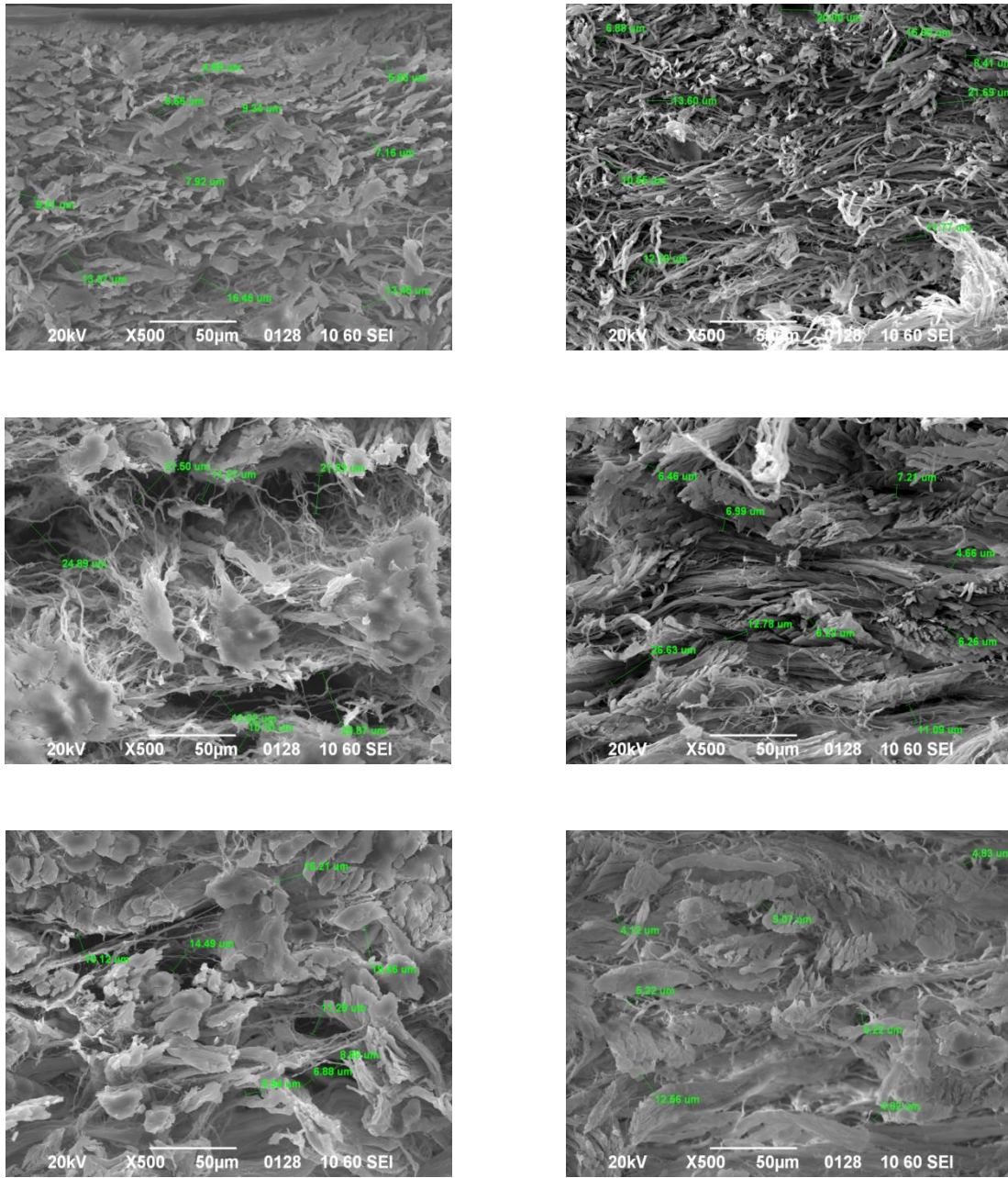
Після сушильно-зволожувальних процесів та операцій провели заключне оздоблення шкір шляхом двократного нанесення покриття наступного складу, мас. ч. (витрата 70 ± 10 г/м²): Codyeco RPI 4377 (18 %) –150; Акрил 1755 (28,6 %) –100; казеїн (10 %) –50; воскова емульсія (20 %) –40; вода –200. Для закріплення покриття використали склад, мас. ч. (витрата 55 ± 10 г/м²): нітроемульсія LE 5555 (80 %) –100; вода –100.

Ніяких ускладнень під час оброблення дослідної групи не виникало. За органолептичним оцінюванням шкіряний напівфабрикат та готові шкіри мали приємний гриф і чисту, шовковисту лицьову поверхню.

Вплив умов оброблення на надмолекулярну структуру колагену дерми, характер відкладання у ній хімічних матеріалів досліджували за допомогою двох незалежних методів: скануючої електронної мікроскопії (SEM) на приладі JSM-6490-LV (JEOL, Японія) та електронно-зондового аналізу на базі енерго- та дисперсійних спектрометрів (EDS + WDS, OXFORD, Велика Британія).

Для мікроскопічного дослідження та електронно-зондового аналізу використали зрізи зразків шкіри, які спочатку піддавали сушінню спиртово-ефірною сумішшю, потім, для надання електропровідності, поверхневому напиленню золота. В результаті проведених маніпуляцій отримали

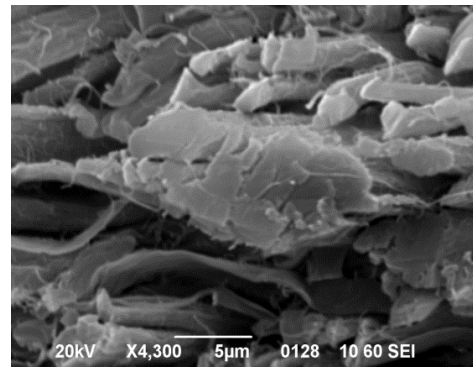
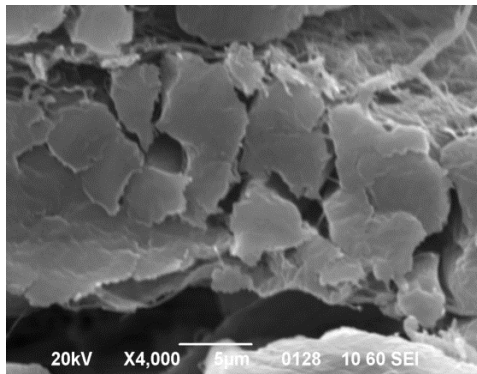
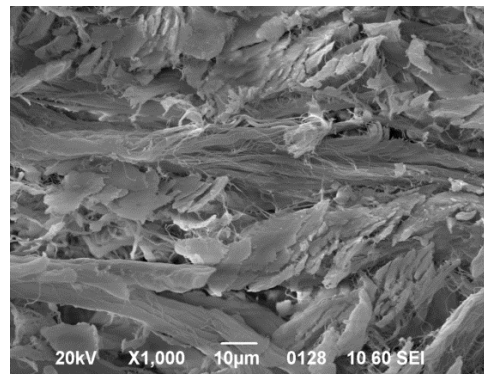
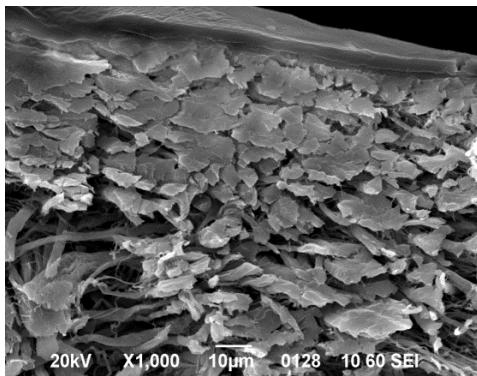
мікрофотографії (рис. 3.10-3.12, збільшення від 500 до 4300 разів), а також спектрограми вмісту та розподілу сполук хрому у структурі дерми (рис. 3.13).



a

б

Рис. 3.10. Мікрофотографії поперечного зрізу шкір дослідної (*a*) та контрольної (*б*) груп (x 500)

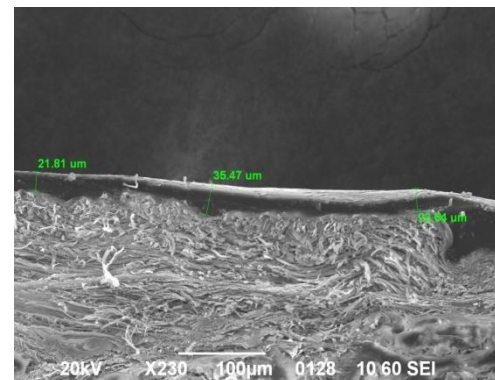
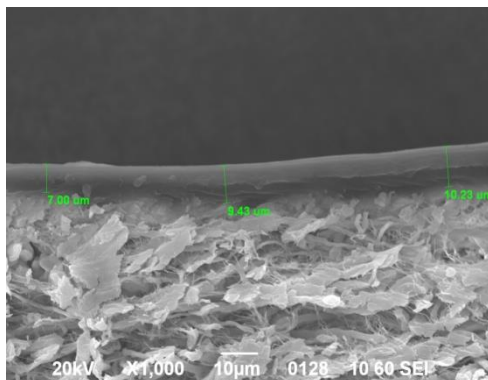


a

б

Рис. 3.11. Мікрофотографії поперечного зрізу шкір дослідної (а) та контрольної (б) груп (x 1000, x 4000)

З отриманих мікрофотографій (рис. 3.10) можна зробити висновок, що у зразках шкіри, виготовленої із застосуванням визначених хімічних матеріалів, відбуваються морфологічні зміни структури, обумовлені специфічним характером її формування, який виявляється у більш рівномірному, «шаруватому» розміщенні окремих структурних елементів, збільшенні середньої відстані між окремими елементами ($L_{\text{срд}}$) дослідних зразків, виготовлених за новою технологією ($12,92 \pm 6,24 \mu\text{m}$), порівняно з контрольними ($10,21 \pm 5,72 \mu\text{m}$).



a

б

Рис. 3.12. Визначення товщини покриття на мікрорізах шкіри дослідної (а) та контрольної (б) груп (x 1000, x 230)

Після вимірювання товщини покриття на мікрорізах шкіри (рис. 3.12) встановлено суттєве покращення цього показника у дослідній групі порівняно з контрольною групою, оскільки усереднена товщина покриття ($T_{\text{срд}}$) на дослідних зразках в середньому становить $8,89 \pm 1,37 \text{ }\mu\text{m}$, що в 3,03 рази менше від контрольного показника ($26,94 \pm 6,07 \text{ }\mu\text{m}$;). (Додаток Ж, табл. Ж.2).

За результатами електронно-зондового аналізу встановлено, що у дослідній групі хромовий дубитель розподіляється у дермі, особливо у її середніх шарах, більш рівномірно, ніж у контрольній (рис 3.13).

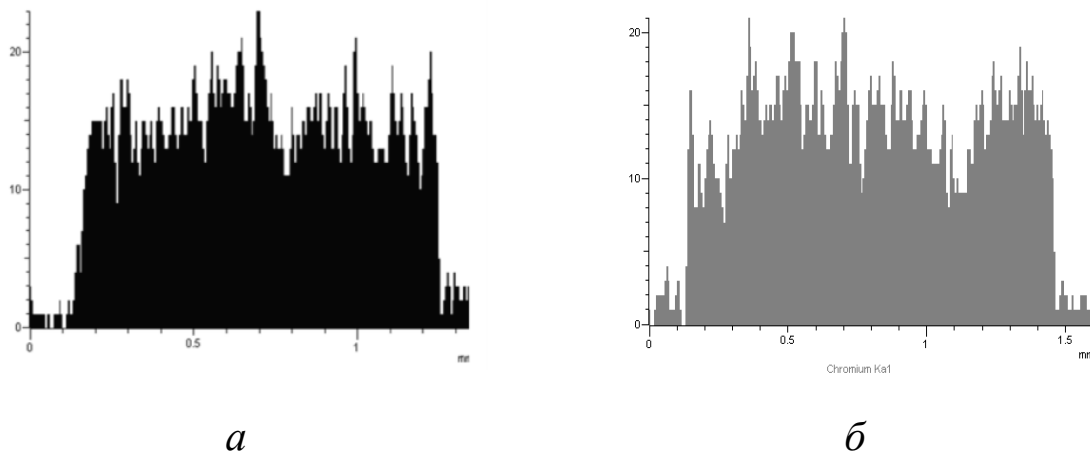


Рис. 3.13. WDS-аналіз поперечного зрізу шкір дослідної (а) та контрольної (б) групи

Все вищезгадане повинно сприяти підвищенню міцності, пружно-пластичних, гігієнічних та технологічних властивостей шкіри, якості покриття на ній, що й підтверджено результатами хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань зразків шкіри (табл. 3.18).

Таблиця 3.18

**Показники шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини
(лабораторні випробування)**

Показник	Група	
	дослід	контроль
<i>1</i>	2	3
Масова частка (на абс. суху речовину), % – оксид хрому	4,6	4,4
– мінеральні речовини	11,0	11,5
– речовини, екстраговані органічними розчинниками	8,0	7,4
Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	1,93	1,80
Напруження під час появи тріщин лицьового шару $\sigma_{л}$, 10 МПа	1,80	1,60

1	2	3
$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_{л}$, МПа	0,13	0,20
Подовження під час напруження 10 МПа, L_{10} , %	30	25
Подовження при розриві L_p , %	76,0	79,0
Коефіцієнт рівномірності розподілу $K\sigma_p$	0,82	0,46
Коефіцієнт рівномірності розподілу $K\sigma_{л}$	0,84	0,53
Коефіцієнт рівномірності розподілу KL_{10}	0,96	0,75
Коефіцієнт рівномірності розподілу KL_p	0,87	0,85
Паропроникність, $\text{мг/см}^2 \cdot \text{год}$	2,11	1,89
Пористість, %	57,5	54,0
Вихід по товщині, %	92,0	90,8
Вихід по площі, %	93,1	92,1
Об'ємний вихід, $\text{см}^3/100 \text{ г білка}$	322,5	274,6
Температура зварювання, $^{\circ}\text{C}$	105,5	104,0
Час всмоктування краплі води, год	2,0	1,9
pH хлоркалієвої витяжки	4,7	4,3
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	3	3
Стійкість покриття до мокрої тертя, оберти	130	115
Адгезія покривної плівки до шкіри, Н/м: – сухої	450	430
– мокрої	110	100
Товщина плівки (покриття на шкірі), г/мм^2	0,25	0,29

Для підтвердження результатів лабораторних випробувань нова технологія була апробована у виробничих умовах Київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» на струганому напівфабрикаті Вет блу, отриманому за діючою на підприємстві технологією виробництва шкір хромового дублення для верху взуття з козлини.

Маса дослідної та контрольної партій в сировині становила 400 кг. Для одержання об'єктивних даних у роботі застосували метод чередування половинок [151].

Напівфабрикат дослідної партії обробляли за новою технологією, дотримуючись схеми: промивання – нейтралізація – промивання 1, 2–фарбування – промивання – жирування – промивання – додублювання-наповнювання – промивання.

Напівфабрикат контрольної партії нейтралізували карбонатом та форміатом натрію при витраті 0,6 та 1,5 % відповідно, а жирування виконували лише препаратом СМХ 473 при витраті 5,0 %; додублювання-наповнювання проводили танідами квебрахо у кількості 4,5 %.

Витрату всіх матеріалів визначали від струганої маси. Всі подальші процеси та операції виконували за діючою технологією.

Як і раніше, під час лабораторних випробувань, ніяких ускладнень під час оброблення дослідної партії не виникало. За органолептичним оцінюванням шкіряний напівфабрикат та готові шкіри мали приємний гриф і чисту, шовковисту лицьову поверхню. Крім того, дослідні шкіри за своїми показниками не лише відповідали вимогам нормативної документації, а й відрізнялись покращеними фізико-механічними, гігієнічними та технологічними властивостями порівняно зі шкірами, виготовленими за діючою технологією (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

**Порівняльна оцінка нової та діючої технологій
виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини**

Показник	Технологія		ДСТУ 2726-94
	нова	діюча	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>Готова шкіра:</i>			
Масова частка (на абс. суху речовину), %:			не менше
– оксид хрому	4,5	4,2	3,5
– мінеральні речовини	10,9	11,3	–
– речовини, що екстрагуються органічними розчинниками	8,3	7,2	3,7-10,0
Границя міцності під час розтягування, 10 МПа	1,99	1,90	не менше 1,80
Напруження під час появи тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,91	1,75	не менше 1,50
Подовження під час напруження 10 МПа, %	32	27	15-35
Коефіцієнт рівномірності розподілу:			
– границя міцності під час розтягування	0,80	0,59	–
– напруження під час появи тріщин лицьового шару	0,81	0,63	–
– подовження під час напруження 10 МПа	0,90	0,72	–
Паропроникність, мг/см ² · год	2,15	1,90	–
Вихід по товщині, %	91,5	89,7	–
Вихід по площі, %	92,6	90,8	–
Стійкість покриття до багаторазового згинання, бали	4	3	не менше 3
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	140	120	не менше 100
Адгезія покривної плівки до сухої/мокрої шкіри, Н/м	460/115	445/110	–
Сортність, %	90,6	89,9	–

1	2	3	4
<i>Відпрацьований розчин після рідинного оздоблення:</i>			
Вміст жиру, мг/дм ³	236	250	–
Вміст СПАР, мг/дм ³	117	125	–
Співвідношення БСК/ХСК, %	71,4	68,3	–

Так, вміст мінеральних речовин у дослідних шкірах менше на 3,5 %, а речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, навпаки, більше на 13,2 %. Границя міцності під час розтягування зростає на 4,5 %, а напруження під час появи тріщин лицьового шару на 8,4 %. Зменшення різниці між показниками міцності шкіри в цілому та міцності її лицьового шару свідчить про більш рівномірний розподіл хімічних реагентів в структурі дерми, що позитивно позначається на пружно-пластичних та гігієнічних властивостях, виході по площі. Застосування нових хімічних матеріалів на стадії рідинного оздоблення позитивно позначається і на якості покриття на шкірі, товщині покривної плівки.

Переваги нової технології виявлено також у зменшенні вмісту жиру у відпрацьованому розчині на 5,6 %, поліпшенні співвідношення показників біологічного споживання кисню (БСК) та хімічного споживання кисню (ХСК) до рівня 71,4 %, що сприятиме екологізації виробництва, збільшенню ймовірності очищення промислових стоків біологічними методами.

Умовний економічний ефект від впровадження нової технології рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини дорівнюватиме 9,22 грн. на 1 м² готової продукції за рахунок більш раціонального використання сировинних та матеріальних ресурсів, при цьому вихід шкіри по площі підвищується на 1,8 %, а її сортність – на 0,7 %.

Висновки

Останнім часом через поширеність у всьому світі поголів'я кіз, особливості гістологічної будови та привабливі товарні властивості шкірного покриву цих тварин й одержаних з нього шкірматеріалів, а також через постійно зростаючу конкуренцію за ринки збуту, іноземні виробники суттєво посилили просування на українському ринку м'яких шкір хромового дублення з козлини. За таких умов виникла нагальна потреба створити науково обґрунтовану технологію виробництва шкіри для верху взуття з цього виду сировини з покращеними фізико-механічними, гігієнічними та технологічними властивостями для забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку, а враховуючи реалії сучасного стану економіки та екології довкілля, – посилити ресурсоощадний та екологічний імператив нової розробки.

Виходячи з аналізу літератури та практичного досвіду роботи

підприємств галузі, встановлено, що лєвова частка всїх дослїдженнь з удосконалення їснуючих або розроблення їнновацїйних технологїй виробництва шкїри базується на пошуку та впровадженнї нових, бїльш ефективних хїмїчних матерїалїв. При цьому найбїльш чїтко ця ефективнїсть виявляється на стадїї рїдинного оздоблення, пїд час якої вїдбуваються додаткове формування структури дерми та надання шкїри заданих властивостей.

З урахуванням викладеного проведено комплексне дослїдження низки хїмїчних матерїалїв, як поширених у шкїряному виробництвї, так ї нового поколїння у виглядї синтетичних матерїалїв для жирування, нейтралїзацїї та додублювання-наповнювання, задекларованих фїрмами-виробниками у якостї матерїалїв для рїдинного оздоблення шкїри:

а) жирувальнї препарати: Synthol EW 321 – на основї емульгованих синтетичних жирїв; Synthol MC – на основї фосфатованих синтетичних жирїв; Sulphiroл C – на основї сульфїтованого рїб'ячого жиру, стїйкий до дїї електролїтїв; CMX 473 – напївсинтетична композицїя на основї сульфонованих та сульфатованих жирїв; CMX 470 – синтетична композицїя на основї натрїєвих солей алкїлїантарної кислоти та синтетичних жирїв;

б) синтан-нейтралїзатор Politan BN на основї нафталїнсульфонової кислоти;

в) додублюючї засоби Retanal RCN 40 на основї анїонного акрилового полїмеру та Retanal LMV 100 на основї меламіну.

За допомогою традицїйних та сучасних методїв аналізу (ІЧ-спектроскопїї, вїскозиметрїї тощо) визначено особливостї їх будови, фїзико-хїмїчнї ї технологїчнї властивостї, а також взаємодїю, що вїдбувається у системї «колаген-хїмїчний матерїал». На пїдставї проведених дослїдженнь встановлено полїфункцїональнїсть аналїзованих реагентїв, їх спорїдненїсть з колагеном, що виявляється в утвореннї рїзноманїтних зв'язкїв, головним чином, з азотовмїсними, гїдроксильними та пероксидними групами бїлка.

Одержанї данї використано при розробленнї ресурсоощадної технологїї рїдинного оздоблення шкїри хромового дублення для верху взуття з козлини в результатї поступового проведення низки дослїдїв їз залученням методїв математичного планування експерименту: спочатку шляхом обґрунтованого залучення до оброблення шкїри окремих хїмїчних матерїалїв – жирувальних, синтетичного нейтралїзуючого або полїмерних наповнювальних матерїалїв; потїм, на пїдставї одержаної їнформацїї, вїдпрацюванням параметрїв їх спїльного використання. Таким чином створено технологїю, яка передбачає проведення нейтралїзацїї в присутностї Politan BN у кїлькостї 3,6 % (у перерахунку на сухий залишок), жирування сумїшшю препаратїв Sulphiroл C та CMX 473 у спїввїдношеннї 70:30 при загальнїй витратї жиру 5,0 % (у перерахунку на 100 %-ий жир), додублювання-наповнювання Retanal LMV 100 у кїлькостї 4,5 %, (у перерахунку на сухий залишок).

За результатами лабораторних досліджень за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM), електронно-зондового та інших методів інструментального та хімічного аналізу виявлено, що у порівнянні з діючою новою технологією забезпечує більш ефективне використання сировинних та матеріальних ресурсів завдяки більш упорядкованому розташуванню хімічних матеріалів у структурі дерми з утворенням міцних й водночас гнучких зв'язків. Це підтверджено результатами виробничої апробації в умовах Київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар», за якими встановлено наступні переваги нової розробки:

- зменшення вмісту мінеральних речовин у шкірі на 3,5 %, що запобігатиме утворенню сольових плям під час її експлуатації за несприятливих кліматичних умов у вигляді атмосферних опадів;

- підвищення вмісту незв'язаних жирових речовин у шкірі на 13,2 %, що покращує її пружно-пластичні властивості (показник подовження під час напруження 10 МПа зростає на 15,6 %) та склад стічних вод (вміст жиру у відпрацьованому розчині зменшується на 5,6 %);

- підвищення міцності шкіри в цілому на 4,5 %, а її лицьового шару на 8,4 %;
- покращення гігієнічних властивостей (паропроникність зростає на 11,6 %);
- зменшення анізотропії основних показників фізико-механічних властивостей (підвищення рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри показників границі міцності під час розтягування, напруження під час появи тріщин лицьового шару, подовження під час напруження 10 МПа в 1,2-1,4 рази), що обумовить більш раціональне використання шкір під час розкрою на деталі взуття;

- підвищення виходу за товщиною та площею відповідно на 1,8 %;
- покращення якості покриття на шкірі (показники стійкості покриття до багаторазового згинання та мокрої тертя, адгезії покривної плівки до шкіри підвищуються в 1,3, 1,2 та 1,1 рази відповідно), що також позитивно вплине на споживчі властивості виробів зі шкіри;

- покращення складу стічних вод – крім вже згаданого зменшення вмісту жиру у відпрацьованому розчині, до 71,4 % підвищується співвідношення показників БСК та ХСК, що сприятиме екологізації виробництва, збільшенню ймовірності очищення промислових стоків біологічними методами.

У разі впровадження у виробництво нової ресурсоощадної технології очікуваний економічний ефект становитиме 9,22 грн. на 1 м² готової продукції завдяки більш раціональному використанню сировинних та матеріальних ресурсів, при цьому вихід шкіри по площі підвищиться на 1,8 %, а сортність – на 0,7 %.

4. РОЗРОБЛЕННЯ УНІФІКОВАНОЇ РЕСУРСОЩАДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРИ КРАСТ

4.1. Обґрунтування доцільності створення уніфікованої технології виробництва Красту з використанням синтетичних полімерних матеріалів

Сучасні технології виробництва натуральної шкіри, які створюються з урахуванням цільового призначення готового продукту, передбачають проведення цілої низки підготовчих, переддубильно-дубильних, фарбувально-жирувальних, сушильно-зволожувальних процесів та операцій, а також заключного, так званого «фінішного» оздоблення. Останнє полягає у багаторазовому нанесенні на шкіру покривної фарби, закріпленні, пресуванні, тисненні, нарізанні мереживки і т.і. Проте, повний цикл заключного оздоблення обмежує можливість подальшого дизайну та конструювання виробів із застосуванням таких сучасних способів декорування виробів з натуральної шкіри, у тому числі взуття, як гравірування, лазерне оброблення, розпис, монограма, тиснення логотипу тощо. Це пояснюється тим, що наявність покривної фарби на лицьовій поверхні шкіри негативно впливатиме на конструктивні елементи такого оздоблення через їх засмічення частинками пігментів або полімерів. До того ж, при розписі шкіри або нанесенні на нього монограми адгезія фарби буде знижуватися через різну природу плівкоутворювачів, наявність воскової або лакової плівки [242]. Необхідно також зазначити, що на практиці для проведення заключного оздоблення натуральних шкір застосовується велика кількість різноманітного обладнання переважно імпортного виробництва. Тому виключення з технологічного циклу виготовлення Красту заключного оздоблення з використанням гідравлічного пресу непрохідного типу потужністю до 125 КВт/год, гладильної машини прохідного типу потужністю до 50 КВт/год, покривного агрегату потужністю до 75 КВт/год забезпечить економію електроенергії в цілому до 150 КВт/год [243, 244].

Враховуючи актуальність персоніфікованого підходу до виготовлення взуття та надання йому унікального вигляду запропоновано при виготовленні взуття для людей похилого віку застосовувати Краст – шкіру без заключного оздоблення лицьової поверхні.

Як вже згадувалося раніше (розділ 1), на сьогоднішній день у виробництві натуральної шкіри чільне місце займають синтетичні полімерні матеріали, які доцільно застосовувати у рідинних фізико-хімічних процесах для формування структури та найбільш важливих властивостей дерми. До таких сполук належать сучасні полімери на основі ненасичених карбонових кислот, що здатні взаємодіяти з колагеном та поширеними у шкіряному виробництві хімічними матеріалами, наприклад, дубильними сполуками, інтенсифікувати технологічні процеси, забезпечувати високий ступінь відпрацювання робочих розчинів,

термостійкість, міцність та пружно-пластичні властивості готової шкіри [210,245–246].

У чисельних дослідженнях [183–184,247–255], проведених під керівництвом професора КНУТД Андреєвої О.А., встановлено переваги використання у виробництві натуральної шкіри серії сучасних полімерних матеріалів – сертифікованих продуктів фірми CODYECO S.p.A. (Італія), які є похідними малеїнової (продукт РМА) та акрилової (продукти РАА1, РАА2) кислот (табл. 4.1).

Ці полімери являють собою нетоксичні, добре розчинні у воді, стійкі до дії електролітів сполуки аніонної природи [247], у структурі яких присутні різноманітні функціональні угруповання у вигляді алканів, алкенів, карбоксильних та гідроксильних груп і т.і. [248]

Експериментально встановлено [183,184,242], що завдяки своїй фізико-хімічній природі та наявності різноманітних функціональних груп ці сполуки здатні проникати в дерму і взаємодіяти як з колагеном, так і з іншими застосованими реагентами, з утворенням міцних і водночас гнучких зв'язків різного типу, на що вказують зміна інтенсивності поглинання на ІЧ-спектрограмах колагену в області частот, відповідних коливанню азотовмісних та гідроксильних груп білка, а також особливості змінювань у мікроструктурі дерми.

Таблиця 4.1

Основні функціональні групи полімерних матеріалів

Полімерні матеріали	Група							
	ν OH (водневі зв'язки)	ν CH ₃	ν C=C	δ CH	δ OH, ν CO (карбоксильна)	ν CO (гідроксильна)	δ CO (гідроксильна)	δ =CH
Продукт РМА	+	+	+	+	+	–	+	+
Продукт РАА1	+	–	+	+	+	–	–	–
Продукт РАА2	+	+	+	–	+	+	–	–

За результатами комплексних досліджень закономірностей, що відбуваються у системі «колаген-полімер-хімічний матеріал», розроблено три ресурсощадні технології виробництва хромових шкір певного призначення з різних видів сировини:

Т.1. Технологія хромпідель-полімерного дублення шкір для одягу зі шкур овець з використанням полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти [183]

В основу цієї технології покладено спосіб обробки шкір [13], що включає пікелювання та дублення, який відрізняється тим, що пікелювання здійснюють у присутності полімалеїнату. Технологічна схема побудована за таким алгоритмом: *пікелювання* (РК 0,7; температура 18–20 °С; хлорид

натрію 6-7 %; сірчана кислота /100 %/ 0,5-0,7 %; тривалість 1 год) → *полімерне оброблення* (у відпрацьованому пікельному розчині; продукт РМА при витраті 2,6 %; температура початкова 20 °С, кінцева 30–36 °С; тривалість 1,5 год) → *дублення сполуками хрому* при витраті 1,2 % (у перерахунку на Cr₂O₃), температурі 36–38 °С до позитивної проби на КИП. Усі попередні й подальші процеси та операції виконуються за відомою методикою виробництва шкір даного асортименту.

У порівнянні з відомою хромпikельною технологією ця технологія дає змогу зменшити витрати хромового дубителя на 25 %, органічних дубителів на 50 %, знизити екологічне та енергетичне навантаження на навколишнє середовище завдяки інтенсифікації процесу дублення у 2 рази та підвищенню відпрацювання дубильних розчинів на 20 %. При цьому покращуються споживчі та розкрійні властивості готової шкіри: границя міцності під час розтягування підвищується на 6,0 %, вихід по товщині – на 3,3 %, паропроникність – у 2 рази, коефіцієнти рівномірності розподілу показників міцності та подовження по різних напрямках шкіри – на 18–37 %;

Т.2. Технологія безпikельного хромполімерного дублення шкір для одягу зі шкур овець з використанням полімерної сполуки на основі акрилової кислоти [184,254]

Технологічна схема побудована за таким алгоритмом: *полімерне оброблення* голини замість процесу пікелювання шляхом використання полімеру – похідної акрилової кислоти (продукт РАА2) у кількості 1,0 % при температурі 36–38 °С протягом 1,5 год → *дублення сполуками хрому* при витраті 1,2 % (у перерахунку на Cr₂O₃), температурі 36–38 °С до позитивної проби на КИП. Це дозволяє виключити використання агресивних щодо обладнання та безпечних щодо довкілля реагентів у вигляді сірчаної кислоти та хлориду натрію, зменшити витрату дубильних сполук хрому на 25 %, поліпшити споживчі та розкрійні властивості готової продукції;

Т.3. Технологія рідинного оздоблення шкір хромпikельного дублення для верху взуття зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ) з використанням полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти [183,253]

Поширені на практиці технології рідинного оздоблення шкір, за всіх своїх переваг, відрізняються значними трудомісткістю та витратою хімічних матеріалів у вигляді органічних дубителів, барвників та жирів. Зазначена розробка спрямована на спрощення технологічної схеми і зменшення матеріалоємності процесів на цій відповідальній стадії шкіряного виробництва.

В основу її покладено спосіб оброблення шкір [255], що передбачає нейтралізацію, фарбування, жирування та додублювання, який

відрізняється тим, що додублювання здійснюють рослинним дубителем квебрахо після жирування, а фарбування проводять у присутності полімалеїнату.

Технологічна схема має такий алгоритм: промивання → нейтралізація → промивання → *оброблення полімером* – похідною малеїнової кислоти (продукт РМА) у кількості 6,0 % → *фарбування* (у відпрацьованому полімерному розчині) → *жирування* → *додублювання органічними дубителями* → промивання → пролежування → віджимання. У порівнянні з діючою технологією використання полімерного оброблення після нейтралізації перед процесом фарбування дозволяє більш раціонально використовувати сировинні та матеріальні ресурси: наприклад, при вдвічі меншій витраті танідів і барвників покращуються такі характеристики шкіри хромового дублення для верху взуття як рівномірність забарвлення при денному освітленні (у 3,6 рази), сортність (на 0,8 %), вихід по площі (на 0,3 %). При більш низькій (1,0-5,0 %) або більш високій витраті полімеру (7,0 %) частина цих показників погіршується і у більшості випадків поступається контрольним.

У разі оздоблення шкіри Краст за сучасними дизайн-методами важливо надати дермі високої щільності та міцності, особливо з боку лицьової поверхні. За результатами виробничих випробувань [183-184] всі три технології таким вимогам відповідають, оскільки у всіх випадках показники міцності готових шкір в цілому σ_p та міцності їх лицьового шару $\sigma_{\text{л}}$ на 6,5–12,4 % відн. та на 20,0–41,9 % відн. вище від аналогічних показників шкір, виготовлених за діючими технологіями. Зменшення у 2,1–6,7 рази різниці між показниками σ_p та $\sigma_{\text{л}}$ у дослідних партіях щодо контрольних може свідчити про більш рівномірний розподіл хімічних реагентів у структурі дерми, що позитивно позначається на виході шкір по площі (*табл. 4.2*).

Для підтвердження цих міркувань щодо впливу умов оброблення на формування структури та рівномірність розподілу дубителя в структурі дерми досліджено зразки напівфабрикату хромпикельного та хромполімерного дублення (останнє проводили за умовно-оптимальними параметрами, встановленими у роботі [254]). З цією метою застосували растровий електронний мікроскоп JSM-6490-LV (фірма GEOL, Японія), який дозволяє дослідити структуру поверхні мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення», що допомагає контролювати особливості структурних елементів на атомно-молекулярному рівні з високою роздільною здатністю 1-5 нм (збільшення від 5 до 300000) [256].

З рис. 4.1,*a* видно, що на поперечному зрізі напівфабрикату хромпикельного дублення характер переплетення колагенових пучків прослідковується слабо, а розташування пустот по площі зрізу нерівномірне. Таке нерівномірне розділення вторинних волокон (пучків) колагену свідчить про недостатньо рівномірну дифузію хромового дубителя в дермі. На мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату хромполімерного дублення виявлено більш щільне укладання структурних елементів, що

можна пояснити створенням більш сприятливих умов для дифузії та фіксації хромового дубителя в дермі при використанні полімерних сполук (рис. 4.1,б).

Таблиця 4.2

Показники міцності та виходу по площі шкір різного асортименту, одержаних з використанням полімерних матеріалів

Шкіра (сировина)	Показник	Технологія		Технологія		Технологія	
		T1	ПАТ «ТОМІГ»	T2	ПрАТ «Чинбар»	T3	ПАТ «ТОМІГ»
Для одягу (овчина)	Границя міцності під час розтягування, 10 МПа σ_p	1,32	1,24	1,72	1,53	–	–
Для верху взуття (ВРХ)		–	–	–	–	2,17	2,05
Для одягу (овчина)	Розтріскування лицьової поверхні, 10 МПа σ_l	1,20	1,00	1,66	1,17	–	–
Для верху взуття (ВРХ)	Напруження під час появи тріщин лицьового шару, 10 МПа σ_l	–	–	–	–	1,79	1,54
Для одягу (овчина)	$\Delta\sigma = 100 \cdot \frac{(\sigma_p - \sigma_l)}{\sigma_p}, \%$	9,1	19,4	3,5	23,5	–	–
Для верху взуття(ВРХ)		–	–	–	–	17,5	24,9
Для одягу (овчина)	Вихід за площею, %	93,8	91,8	92,5	91,0	–	–
Для верху взуття (ВРХ)		–	–	–	–	92,3	90,0

Примітка: Т1 - технологія хромпikель-полімерного дублення шкір для одягу зі шкур овець з використанням перед дубленням пікелювання та оброблення голини полімерним матеріалом на основі малеїнової кислоти (продукт РМА); Т2 - технологія безпikельного хромополімерного дублення шкір для одягу зі шкур овець з використанням полімерної сполуки на основі акрилової кислоти (продукт РАА2) перед дубленням замість пікелювання; Т3 - технологія рідинного оздоблення шкір хромопikельного дублення для верху взуття зі шкур ВРХ з використанням полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти (продукт РМА) після нейтралізації та промивання

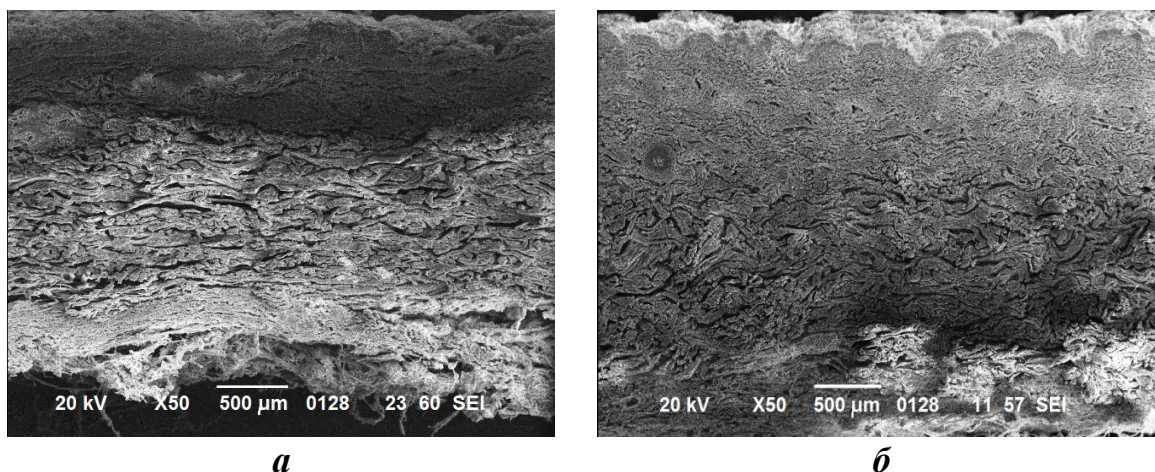


Рис. 4.1. Мікрофотографії поперечного зрізу дерми напівфабрикату Wet-blue хромпikельного (а) та хромполімерного (б) дублення [242]

При подальшому аналізі мікрофотографій напівфабрикату хромполімерного дублення виявлено більш рівномірне розділення пучків колагенових волокон та більш чітко виявлену рівномірність розташування міжпучкових проміжків у дермі.

Слід зазначити, що використання полімерів на стадії хромового дублення (технології Т1 і Т2) значною мірою покращує склад відпрацьованих дубильних розчинів порівняно з діючою методикою (табл. 4.3) за рахунок: а) зменшення вмісту сполук хрому (у 2,3-2,4 рази), хлоридів (на 3,2 % відн. у разі хромпikельного дублення, 18,1 % відн. у разі безпikельного дублення) та сульфатів (на 24,2 % відн. у разі хромпikельного дублення, 33,2 % відн. у разі безпikельного дублення); б) підвищення співвідношення показників ХСК та БСК5 (до рівня 71,9–72,5 %). Все це сприятиме екологізації виробництва та більшій можливості очищення промислових стоків біологічними методами.

Таблиця 4.3

Порівняльна характеристика відпрацьованих дубильних розчинів

Показник	Технологія		Технологія	
	Т1	ПАТ «ТОМІГ»	Т2	ПрАТ «Чинбар»
Сполуки хрому, мг/дм ³	2100	4940	1850	4250
Хлориди, мг/дм ³	18739	19358	15920	19450
Сульфати, мг/дм ³	7633	10072	6810	10200
ХСК/БСК, %	71,9	69,3	72,5	66,4

Примітка: Т1 - технологія хромпikель-полімерного дублення шкір для одягу зі шкір овець з використанням полімерного матеріалу на основі малеїнової кислоти (продукт РМА); Т2 - технологія безпikельного хромполімерного дублення шкір для одягу зі шкір овець з використанням полімерної сполуки на основі акрилової кислоти (продукт РАА2)

Таким чином, завдяки своїй хімічній природі та фізико-хімічним властивостям полімерні матеріали, одержані на основі малеїнової та акрилової кислот, здатні позитивно впливати на процеси дублення та рідинного оздоблення у напрямі формування структури та властивостей натуральних шкір. З двох технологій дублення Т1 і Т2, орієнтованих на зменшення використання екологічно небезпечних сполук хрому, кращі результати в цілому виявлені у хромоощадній технології Т2 (безпікельне хромполімерне дублення шкір для одягу зі шкур овець з використанням продукту РАА2 – полімеру на основі акрилової кислоти).

Як зазначено вище, найбільш придатною шкірою до конструювання виробів різного цільового призначення, як декоративного так і ужиткового, у тому числі взуття, із залученням сучасних дизайн-методів оздоблення (гравірування, лазерне оброблення, розпис, монограма, тиснення логотипу) є Краст – натуральна шкіра без заключного оздоблення лицьової поверхні, що пройшла рідинне оздоблення, сушильно-зволожувальні процеси та операції. Оскільки у такої шкіри оброблення лицьової сторони відсутнє, правильно виготовлений Краст складно відрізнити від якісної гладкої шкіри. Краст виробляється переважно зі шкур великої рогатої худоби, яким притаманні щільність та міцність як лицьового шару, так і дерми в цілому [21]. Результати аналізу всіх попередніх досліджень призвели до думки об'єднати дві відомі технології – безпікельного хромполімерного дублення (Т2) та рідинного оздоблення (Т3) з використанням полімерних матеріалів на базі різних похідних ненасичених карбонових кислот в одну нову, уніфіковану ресурсощадну технологію виробництва шкіряного матеріалу Краст.

4.2. Уніфікована ресурсощадна технологія виробництва Красту з використанням синтетичних полімерних матеріалів – похідних ненасичених карбонових кислот

Після серії експериментів, проведених у лабораторних, напіввиробничих та виробничих умовах Київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар», було розроблено уніфіковану ресурсощадну технологію виробництва шкіри Краст, одержаної зі шкур великої рогатої худоби з використанням полімерних матеріалів зразу на двох стадіях: дублення (продукт РАА2) та рідинного оздоблення (продукт РМА) (рис. 4.2).

Експериментально доведено, що уніфікована технологія є ресурсощадною технологією, оскільки забезпечує покращення функціонально-експлуатаційні характеристики шкіри за рахунок більш рівномірного розподілу реагентів у структурі дерми та фізико-механічних показників у різних напрямках шкіри, сприяє інтенсифікації технологічного циклу (тривалість процесу дублення скорочується в 2,5 рази), більш раціональне використання дефіцитних матеріальних ресурсів у вигляді шкіряної сировини (вихід готових шкір по площі збільшується на 0,3 % абс.), барвників (витрата зменшується на 50 %), мінеральних та

органічних дубителів (витрата зменшується на 25 % та 50 % відповідно), сортність продукції зростає на 0,8 % абс. (табл. 4.4).

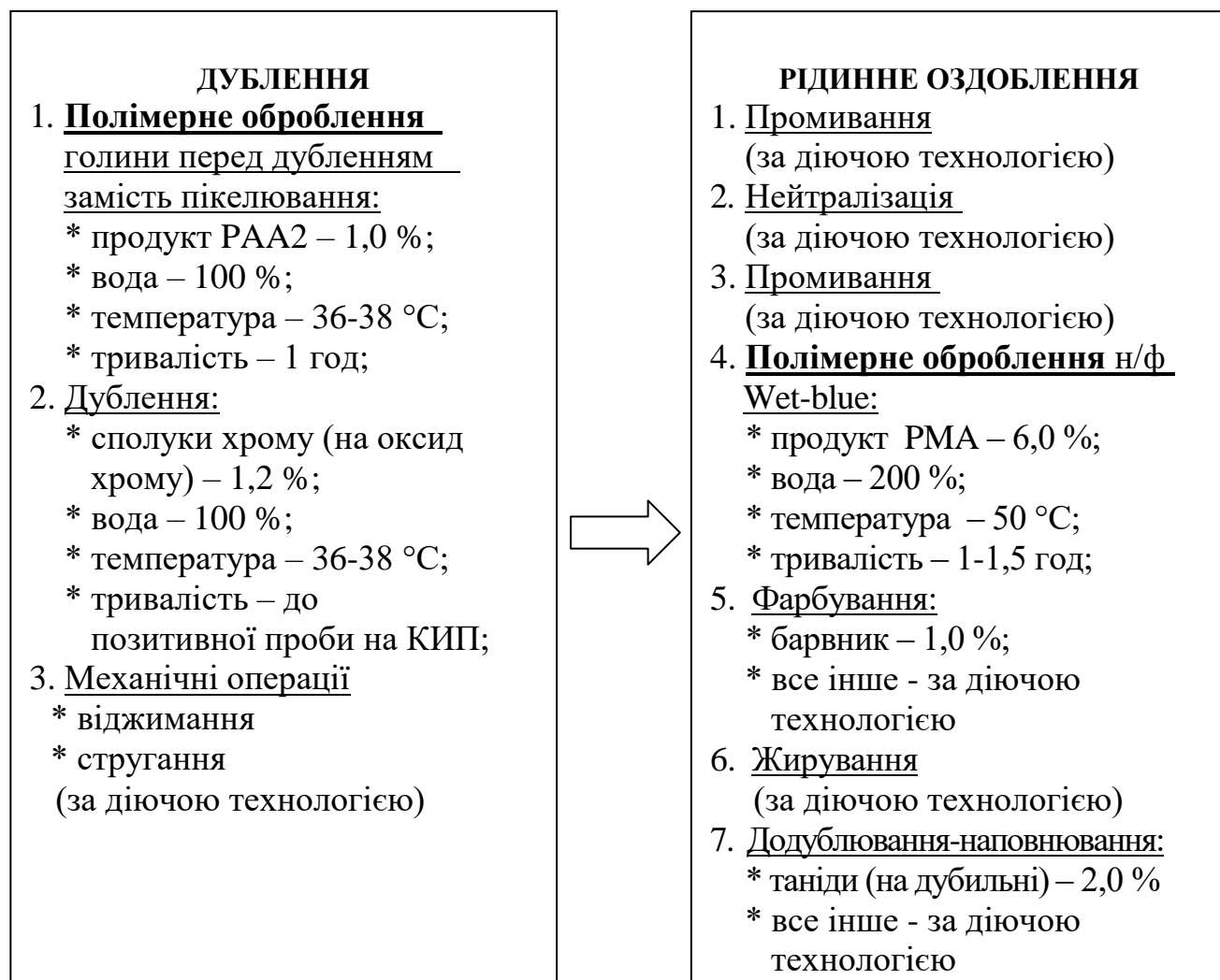


Рис. 4.2. Технологічна схема виробництва Красту з використанням полімерних матеріалів – похідних ненасичених карбонових кислот на стадії дублення та рідинного оздоблення

Крім того, має місце суттєве зменшення шкідливого навантаження на навколишнє середовище за рахунок покращення складу відпрацьованих розчинів, отже, й промислових стоків. Так, наприклад, у порівнянні з діючою технологією після проведення процесу дублення вміст еколого безпечних сполук хрому у відпрацьованому розчині зменшується у 2,4, хлоридів – у 1,2, сульфатів – у 3,6 рази. Після проведення рідинного оздоблення покращуються показники вмісту СПАР та фенолів. (табл. 4.5).

Таблиця 4.4

Порівняльне оцінювання технологій виробництва Красту

Показник	Технологія	
	Нова уніфікована	ПрАТ «Чинбар»
Тривалість процесу дублення, год	4,0	10,0
Витрата матеріалів, %:		
– хромовий дубитель при дубленні	1,2	1,6
– органічні дубители при додублюванні-наповнюванні	2,0	4,0
– барвник при фарбуванні	1,0	2,0
Ступінь відпрацювання дубильного розчину, %	85,0	73,4
Мас. ч., % (на абс. суху речовину)		
– оксид хрому	5,0	4,8
– речовини, екстраговані органічними розчинниками	6,7	5,1
Температура зварювання, °С	125,5	124,0
Границя міцності під час розтягування, 10 МПа σ_p	2,20	2,10
Напруження під час появи тріщин лицьового шару, 10 МПа σ_L	1,85	1,50
Подовження під час напруження 10 МПа, % L_{10}	38,5	39,4
Вихід, %		
– за товщиною	93,8	92,4
– за площею	92,3	92,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	233,0	231,3
Рівномірність забарвлення (ΔE_{D65})	1,98	7,06
Паропроникність, %	92,5	69,5
Сортність, %	93,9	93,1

Таблиця 4.5

Характеристика відпрацьованих розчинів [257]

Показник	Технологія	
	Нова уніфікована	ПрАТ «Чинбар»
Після процесу дублення		
Сполуки хрому, мг/дм ³	1800	4250
Хлориди, мг/дм ³	16000	19450
Сульфати, мг/дм ³	2100	6840
ХСК/БСК, %	72,3	66,4
Після рідинного оздоблення		
Жири, мг/дм ³	249	250
СПАР, мг/дм ³	110	125
Феноли, мг/дм ³	25	30
БСК/ХСК, %	70,7	65,1

Важливими показниками забруднення стічних вод є показники хімічного та біологічного споживання кисню. Хімічне споживання кисню (ХСК) визначається за кількість кисню, яка необхідна для хімічного окиснення в одиниці об'єму води органічних і мінеральних речовин, а біологічне споживання кисню (БСК) – за кількістю кисню в міліграмах, потрібної для окиснення органічних речовин, що містяться в 1 л води, аеробними бактеріями до CO_2 і H_2O впродовж певного часу без доступу повітря та світла. З даних *табл. 4.5* видно, що за новою технологією співвідношення БСК до ХСК після дублення та рідинного оздоблення знаходиться на рівні 71-72 %, що уможливорює успішне очищення промислових стоків біологічними методами.

Таким чином, одержані результати вказують на реальну можливість покращення екологічного стану на підприємствах з виробництва натуральної шкіри у разі впровадження цієї нової технології.

Висновки

На сьогоднішній день все більш поширеним на ринку шкір стає Краст – натуральний матеріал, який одержують переважно зі шкур великої рогатої худоби без проведення заключного оздоблення, що дозволяє при виготовленні з нього ужиткових і декоративних, у тому числі брендових виробів застосовувати сучасні дизайн-методи оздоблення, розширювати асортимент цих виробів. При цьому до виготовлення Красту висувуються ціла низка вимог щодо його міцності (особливо лицьового шару), пружно-пластичних властивостей, привабливого зовнішнього вигляду, належної органолептичної оцінки тощо. Враховуючи актуальність персоніфікованого підходу до виготовлення взуття та надання йому унікального вигляду, запропоновано при виготовленні взуття для людей похилого віку застосовувати Краст – шкіру без заключного оздоблення лицьової поверхні, отриману з використанням полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот.

На підставі попередніх досліджень встановлено доцільність використання сучасних полімерних матеріалів – похідних ненасичених малеїнової та акрилової кислот – під час хромового дублення або рідинного оздоблення, яка полягає у позитивному впливі полімерного оброблення на формування структури та властивості натуральних шкір різного цільового призначення (для одягу та верху взуття) з різних видів сировини (шкуру овець та великої рогатої худоби).

За результатами мікроскопічного дослідження структури дерми напівфабрикату хромпикельного та хромполімерного дублення встановлено, що заміна пікелювання на полімерне оброблення голини перед процесом дублення покращує дифузію та рівномірність розподілу сполук хрому в дермі; це позитивно позначається на формуванні структури та властивостях шкір. І, дійсно, незважаючи на зменшену витрату барвників, мінеральних та органічних дубильних речовин, одержані за вказаними технологіями шкіри до покриття відрізняються міцністю, наповненістю, чистою, міцною

лицьовою поверхнею, рівномірним насиченим забарвленням, приємним грифом. А суттєве покращення складу відпрацьованих розчинів після процесів хромового дублення (особливо при виключенні пікелювання) та рідинного оздоблення свідчить про реальну можливість покращення екологічного стану на шкіряних підприємствах у разі використання полімерних сполук як на стадії дублення, так і на стадії рідинного оздоблення.

На базі одержаної інформації розроблено уніфіковану ресурсощадну технологію виробництва шкіри Краст із двостадійним використанням полімерних матеріалів – похідних малеїнової та акрилової кислот під час хромполімерного дублення та рідинного оздоблення. При цьому дублення передбачає попереднє оброблення м'якшеної голини полімерною сполукою на основі акрилової кислоти замість пікелювання, що забезпечує зменшення тривалості процесу дублення та витрати дубильних сполук хрому на 25 %. Рідинне оздоблення полягає у застосуванні полімеру – похідної малеїнової кислоти після процесу нейтралізації (вірніше, після промивання після нейтралізації перед фарбуванням), що уможливорює скорочення тривалості оброблення на 20 %, зменшення витрати барвників і танідів на 50 %, підвищення сортності та виходу Красту по товщині на 1,4 %, а по площі на 0,3 %.

Одержаний ефект, на нашу думку, можна пояснити тим, що двостадійне введення полімерів дозволяє покращити формування колагенової матриці вже на першій стадії їх застосування (під час процесу дублення) завдяки утворенню міцних й водночас гнучких зв'язків, а також більш рівномірному розподілу реагентів у структурі дерми. У свою чергу, це сприяє подальшому формуванню останньої на другій стадії (під час рідинного оздоблення) у напрямку поліпшення функціонально-експлуатаційних характеристик шкіри (міцності, еластичності, паропроникності, якості забарвлення і т.і.) порівняно з діючою технологією.

До переваг уніфікованої технології виробництва Красту слід віднести і покращення складу відпрацьованих розчинів, що обумовлено зменшенням в них вмісту сполук хрому, хлоридів, сульфатів, синтетичних поверхнево-активних речовин, фенолів, а також співвідношенням показників ХСК та БСК. Це вказує на реальну можливість підвищення рівня екологізації виробництва у разі впровадження нової технології.

Таким чином, використання натуральної шкіри Краст, отриманої за новою уніфікованою технологією, уможливорює забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог та персоніфікованого підходу до взуття для людей похилого віку.

5. ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ, ТЕПЛОФІЗИЧНИХ, ГІГІЄНІЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ, ВИГОТОВЛЕНИХ ЗА РІЗНИХ УМОВ

Експертне опитування фахівців та споживачів (розділ 1) показало, що при розробленні раціонального взуття для людей похилого віку необхідно звертати увагу не тільки на конструкцію взуття та спосіб його кріплення на носі, а й на якість матеріалів, які мають забезпечувати комфортне відчуття при експлуатації даного взуття.

Якість матеріалу для верху взуття характеризується як нормативними показниками фізико-механічних властивостей, так і показниками пластичності та формостійкості, які характеризують здатність матеріалів верху взуття формуватися, приформовуватися та зберігати отриману форму під час експлуатації. Враховуючи вікові зміни стопи, взуття для людей похилого віку повинно забезпечувати тепловий комфорт, що уможлиблюється за рахунок використання матеріалів з покращеними теплофізичними та гігієнічними властивостями. Разом з тим, не на меншу увагу заслуговують і технологічні властивості шкір, тобто як вони поводитимуться під час виготовлення взуття (розкрій, формування заготовки на колодці, пошиття), як здатні забезпечувати у споживача відчуття комфорту під час носіння виробу.

Виходячи з цього, цікаво було дослідити вплив умов виготовлення шкір на комплекс технологічних, фізико-механічних, теплофізичних та гігієнічних властивостей, з метою визначення їх здатності забезпечувати функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття людей похилого віку.

5.1. Визначення технологічних властивостей шкір

Під терміном «технологічні властивості матеріалів» розуміють комплекс їх фізико-хімічних властивостей, що обумовлені станом, складом і структурою у процесі взаємодії речовини з технологічним середовищем, тобто під час оброблення при виготовленні продукції певного призначення [258].

Технологія взуття визначає найбільш раціональні методи його виготовлення з урахуванням властивостей вихідних матеріалів і вимог, які пред'являються до готової продукції і які мають забезпечити технологічний процес, тобто послідовність операцій (процесів), необхідних для виготовлення виробів. Технологія взуття, як наука, містить не лише відомості про методи його виготовлення, але й питання розроблення раціональних конструкцій колодок і взуття, способів проектування та серійного поширення колодок і деталей взуття, раціонального використання матеріалів тощо. Процеси раціонального використання матеріалів у взуттєвому виробництві мають значний вплив на собівартість готової продукції, оскільки у загальному балансі витрат вартість матеріалів становить у середньому близько 80 % [259].

Дослідження систем матеріалів верху взуття окремих конструкцій із застосуванням різноманітних комплектуючих і за різних технологічних впливів показало, що можна виокремити ряд показників властивостей шкіри для верху, значення яких дозволяє об'єктивно обґрунтувати технологічні рішення, що зменшують відбраковування напівфабрикату на всіх стадіях технологічного процесу, знижують ресурсо- та енерговитрати при виготовленні взуття необхідної якості. При цьому рекомендується використовувати такі показники фізико-механічних властивостей як подовження шкіри при напруженні 10 МПа (ГОСТ 938.11-88); коефіцієнт рівномірності подовження чепрачної частини шкіри при напруженні 10 МПа (ГОСТ 938.11-88); межа міцності при розриві (ГОСТ 938.11-88) та деякі інші [260].

Нижче розглянуто вплив умов одержання натуральних шкір для верху взуття на рівномірність розподілу фізико-механічних властивостей шкіри в різних напрямках, що характеризує технологічні можливості шкіри.

5.1.1. Оцінювання рівномірності розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри

Одним з найбільш відповідальних підготовчих етапів виробництва взуття є *розкрій* матеріалів, від якого залежать товарні та експлуатаційні властивості взуття, економічні показники підприємства. Отже, система розкрою повинна забезпечувати отримання деталей високої якості відповідно до вимог технології виготовлення та експлуатації взуття при раціональному використанні матеріалів.

Зазвичай деталі взуття мають складну конфігурацію, через що під час розкрою матеріалів завжди утворюються відходи. Тому при розкрої ставиться завдання не лише отримати високоякісні деталі взуття, а й максимально використати розкроюваний матеріал [259]. Для цього треба мати чітке уявлення про такі чинники як асортимент взуття, вид та призначення окремих деталей і вимоги до них, і, безумовно, властивості матеріалів.

При виготовленні взуття з натуральної шкіри слід враховувати, насамперед, її товщину, щільність, міцність, подовження та якість лицьової поверхні. Крім того, через неоднорідність фізико-механічних властивостей шкіри як у різних напрямках, так і на різних топографічних ділянках слід враховувати властивості та особливості кожної ділянки, а також напрямок розкрою деталей (вздовж або поперек хребта). Так, наприклад, подовження шкіри для верху взуття неоднакове у поперечному і поздовжньому напрямках: зазвичай у поздовжньому напрямку подовження менше, ніж у поперечному. Разом з тим, у чепраковій частині шкіри подовження в усіх напрямках більш-менш однакове [258, 261].

Під час виготовлення та експлуатації деталі верху взуття відчувають різні впливи: у процесі виробництва вони піддаються зшиванню,

обтягуванню, зтягуванню і т.і.; у процесі ходьби безперервно згинаються і розгинаються, відчуваючи тиск стопи, фізико-хімічний вплив поту, вологи та пилю. Проте, не всі деталі рівною мірою піддаються зазначеним діям. Тому, чим більший вплив відчуває та або інша деталь, тим кращої якості повинні бути використовувані для її виготовлення ділянки шкіри. Наприклад, *союзка* – основна деталь верху взуття – піддається сильному натягуванню при обтягуванні та зтягуванні заготовки на колодці. При носінні союзка зазнає більшого впливу вологості, поту і тертя, ніж інші деталі. Від постійного згинання під час ходьби на союзці по лінії пучків утворюються складки. Під тиском ступні шкіра у цих місцях натягується, а якщо матеріал недостатньо міцний або занадто тонкий – розривається по лінії кріплення з підошвою та у місцях складок. Якщо союзка викроєна з недостатньо еластичної та міцної шкіри, то під дією, наприклад, поту шкіра швидко стає жорсткою і крихкою, що скорочує термін служби взуття. Ось чому союзки слід викроювати з найкращих ділянок шкіри [261].

З урахуванням наведених у літературі даних, рівномірність розподілу фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри можна оцінити за показниками рівномірності, насамперед, границі (або межі) міцності під час розтягування, міцності лицьового шару (або напруження під час появи тріщин лицьового шару), подовження під час напруження 10 МПа та при розриві [260, 263].

Під час визначення технологічних можливостей серії сучасних жирувальних матеріалів було досліджено вплив умов жирування, а саме виду і витрати цих матеріалів на різні фізико-механічні властивості шкіри до покриття (підрозділ 3.1.3), виявлено рівномірність розподілу у поздовжньому та поперечному напрямках шкіри двох показників:

- границя міцності під час розтягування σ_p ;
- подовження під час розриву L_p .

Більш докладний аналіз експериментальних даних виявив (рис. 5.1, а), що підвищення витрати жирувального *препарату №1* (*Synthol EW321* на базі синтетичних жирів) з 4,0 до 8,0 % не впливає на коефіцієнт рівномірності розподілу границі міцності під час розтягування K_{σ_p} , у той час як при використанні двох інших жирів – *препарату №2* (*Synthol MC* також на базі синтетичних жирів) і *препарату №3* (*Sulphirol C* на основі сульфатованого риб'ячого жиру) цей показник зростає у 1,2-1,8 рази.

Зовсім інші закономірності виявлено при розгляді впливу виду та витрати жиру на коефіцієнт рівномірності розподілу подовження під час розриву: так, з підвищенням витрати *препарату №1* з 4,0 до 8,0 % показник K_{L_p} зростає у 2,0 рази, а *препарату №2* знижується у 1,4 рази і практично не змінюється при зміні витрати *препарату №3* (рис. 5.1, б).

На підставі одержаних даних (рис. 5.1, а, б) можна зробити висновки про кращу рівномірність розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри відбувається у випадку жирування з використанням 4,0-6,0 % *препарату №3*, на що вказують показники

границі міцності під час розтягування ($K_{\sigma p} = 0,76-0,77$) та подовження під час розриву ($K_{Lp} = 0,88$). Це можна пояснити особливостями відкладання застосованих жирувальних препаратів у мікроструктурі колагену дерми, обумовленими їх фізико-хімічною природою (різною молекулярною масою, наявністю певних функціональних груп і та ін.).

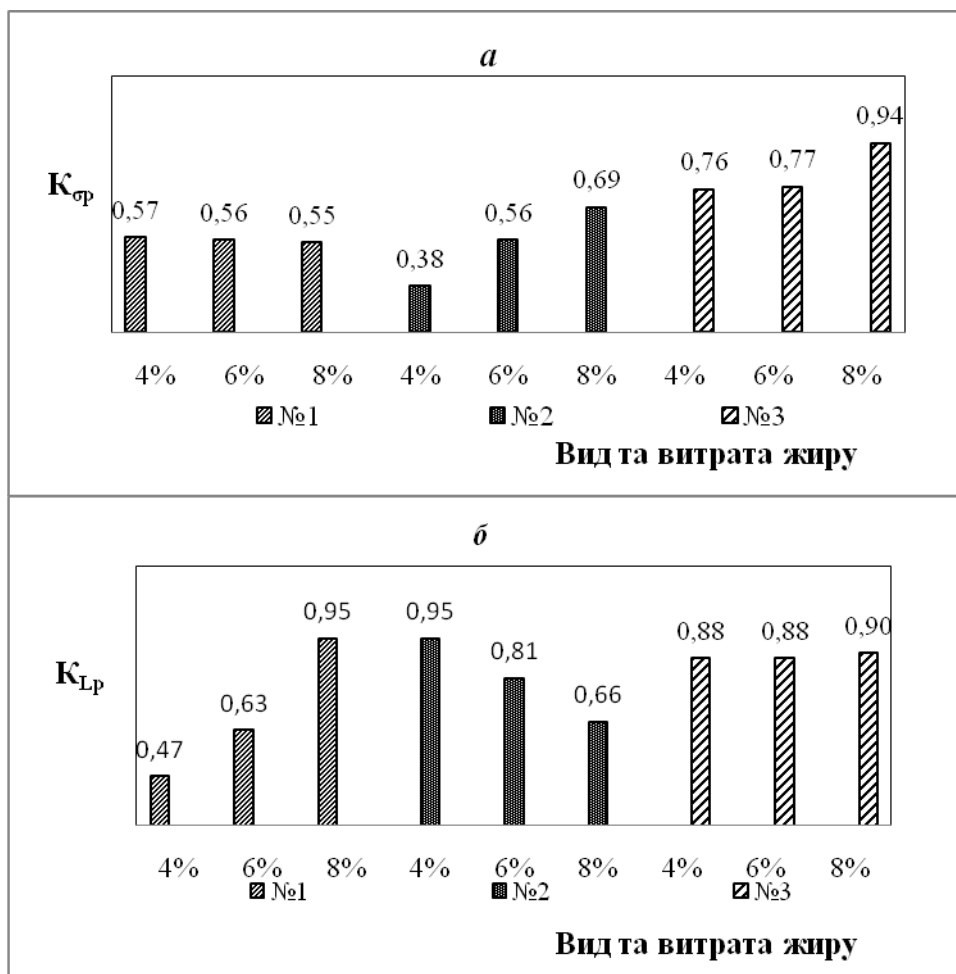


Рис. 5.1. Вплив умов жирування на рівномірність розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри: *а* – коефіцієнт рівномірності розподілу границі міцності під час розтягування $K_{\sigma p}$; *б* – коефіцієнт рівномірності розподілу подовження під час розриву K_{Lp}

Під час дослідження впливу умов нейтралізації та додублювання-наповнювання в присутності нових синтетичних матеріалів (умови оброблення наведено у табл. 3.12, підрозділ 3.2.3) на властивості шкіри встановлено рівномірність розподілу у різних її напрямках вже трьох фізико-механічних показників (рис. 5.2):

- границя міцності під час розтягування σ_p ;
- напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_n ;
- подовження під час розриву L_p .

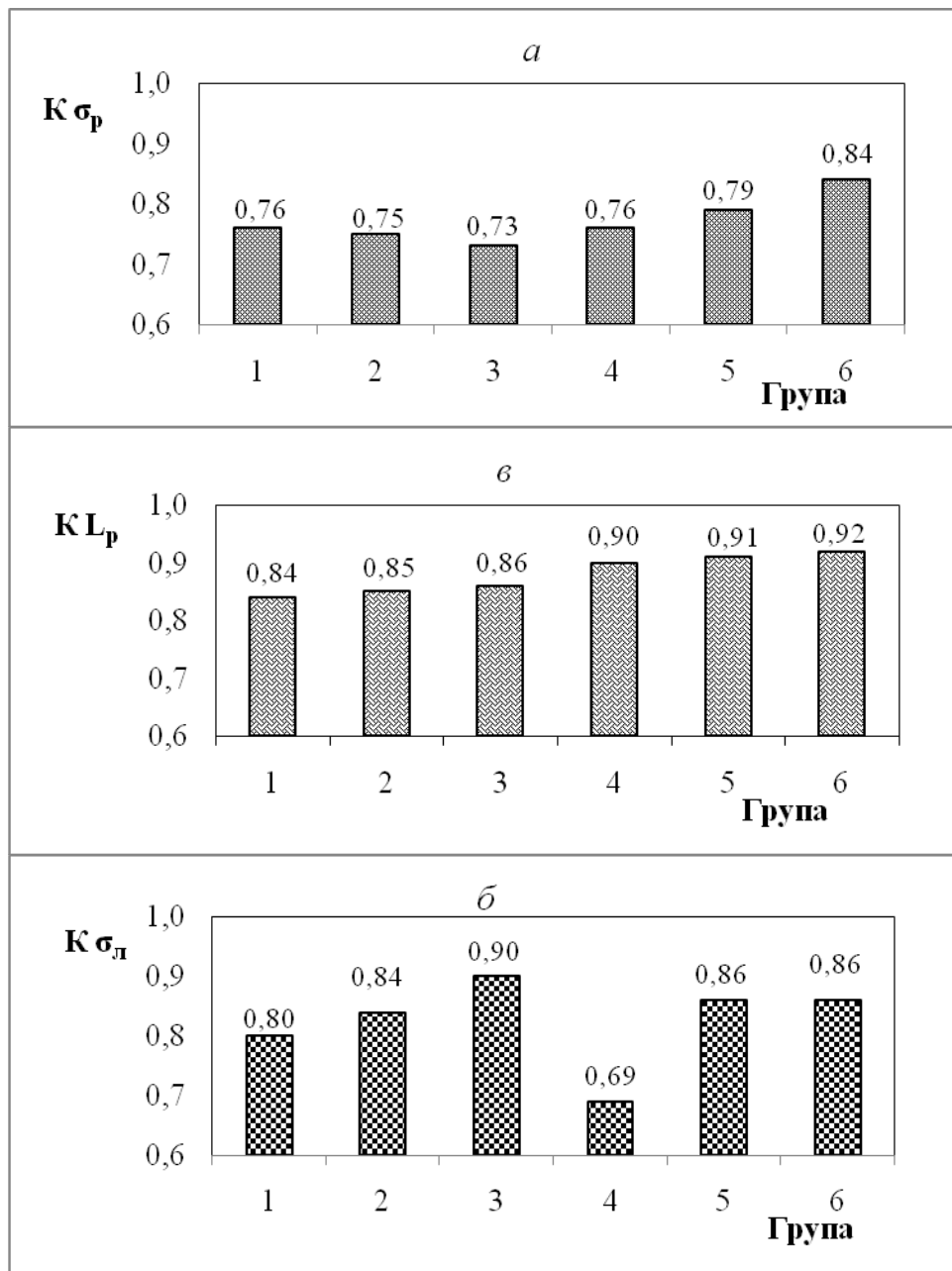


Рис. 5.2. Вплив умов нейтралізації та додублювання-наповнювання на рівномірність розподілу фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри: 1 - форміат + карбонат, таніди квебрахо; 2 - форміат + карбонат, Retanal LMV; 3 - форміат + карбонат, Retanal RCN 40; 4 - Politan BN, таніди квебрахо; 5 - Politan BN, Retanal LMV; 6 - PolitanBN, Retanal RCN40

У порівнянні з традиційною технологією (яка передбачає проведення нейтралізації карбонатом і форміатом натрію, а додублювання-наповнювання органічними, наприклад, рослинними дубителями; група 1) комбінування процесу нейтралізації синтаном-додублювачем *Politan BN* з додублюванням-наповнюванням танідами квебрахо (група 4) не впливає суттєво на рівномірність розподілу у різних напрямках шкіри показника її

міцності в цілому σ_p (рис.5.2,а), проте, на 13,8 % відн. зменшує рівномірність розподілу показника міцності лицьового шару σ_l (рис.5.2,б) і на 7,1 % відн. підвищує рівномірність розподілу подовження під час розриву L_p (рис.5.2,в).

У порівнянні з додублюванням-наповнюванням синтаном на основі меламіну *Retanal LMV* після нейтралізації солями натрію (група 2) додублювання-наповнювання тим самим синтаном після нейтралізації *Politan BN* (група 5) мало впливає на рівномірність розподілу у різних напрямках шкіри показників міцності (коефіцієнт рівномірності розподілу границі міцності під час розтягування $K\sigma_p$ підвищується лише на 3,8 % відн. (рис.5.2,а), а напруження під час появи тріщин лицьового шару $K\sigma_l$ на 2,3 % відн. (рис. 5.2,б)), але стає більш вагомим для рівномірності розподілу подовження під час розриву (показник KL_p зростає на 7,1 % відн.(рис. 5.2,в)).

Додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату в присутності *Retanal RCN 40* після нейтралізації солями натрію (група 3) у порівнянні з таким самим додублювання-наповнюванням після нейтралізації органічним реагентом *Politan BN* (група 6) позитивно впливає на рівномірність розподілу показників границі міцності під час розтягування та подовження під час розриву (на 28,8 та 6,8 % відн. відповідно) при деякому (на 4,4 % відн.) зниженні, хоча й при достатньо високому значенні (0,86), коефіцієнта рівномірності розподілу показника міцності лицьового шару.

При розробленні технології рідинного оздоблення з використанням обраних синтетичних матеріалів для жирування, нейтралізації та додублювання-наповнювання (розділ 3) за результатами лабораторних досліджень (табл. 3.18) встановлено покращення рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри вже чотирьох її показників:

- границя міцності під час розтягування σ_p ;
- напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_l ;
- подовження під час напруження 10 МПа L_{10} ;
- подовження під час розривання L_p .

Порівняно з відомою технологією рідинного оздоблення нова технологія забезпечує підвищення коефіцієнтів рівномірності фізико-механічних властивостей козячої шкіри з покриттям за показниками міцності шкіри в цілому σ_p та її лицьового шару σ_l відповідно на 78,3 та 58,5 % відн., а подовження на різних стадіях одновісного розтягування (під час напруження 10 МПа та розривання) відповідно на 28,0 та 2,4 % відн. (рис. 5.3). Це дає змогу покращити розкладку деталей та зменшити кількість відходів під час розкрою шкіри при виготовленні взуття.

Вище викладене дозволяє зробити висновок про позитивний сумісний вплив синтану *Retanal LMV*, який застосували під час нейтралізації (витрата 3,6 %) і наповнювання-додублювання (витрата 4,5 %), та суміші жирувальних препаратів *Sulphirool C* та *CMX 473* у співвідношенні 70 : 30 при

загальній витраті жиру 5,0 %. Слід зазначити узгодженість цих даних з результатами мікроскопічних досліджень (розділ 3).

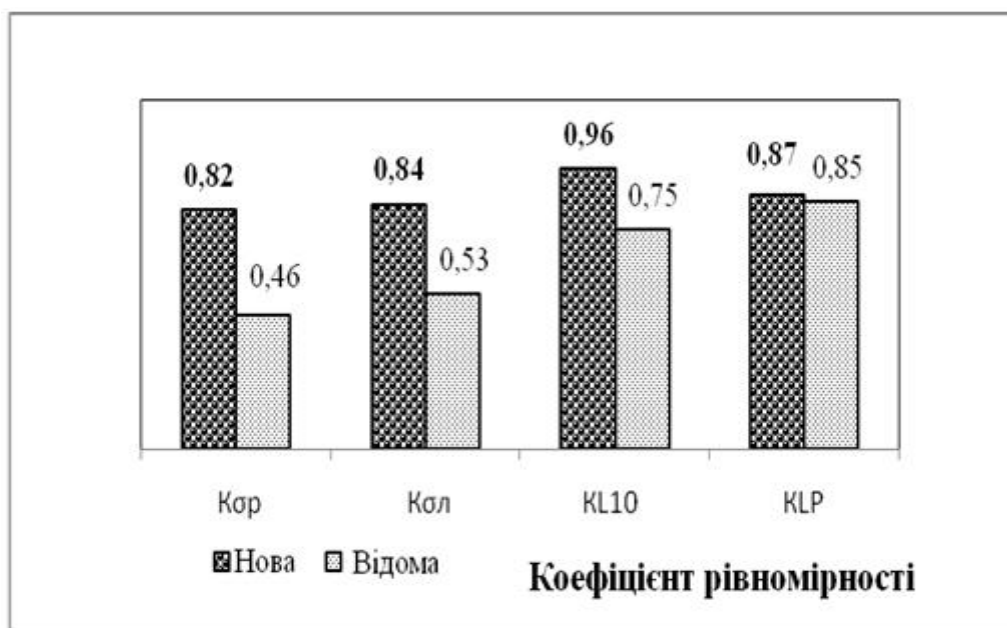


Рис. 5.3. Рівномірність розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри, отриманих за різних умов рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини

Одержаний ефект можна пояснити як характером утворюваних зв'язків у системі «колаген-хімічні матеріал», так і особливістю розміщення застосовуваних матеріалів (жирувальних та полімерних) у структурі дерми.

Також досліджено технологічні властивості шкіри Краст, одержаної за уніфікованою ресурсозберігаючою та еколого-орієнтованою технологією, що передбачає використання полімерних матеріалів у вигляді похідних maleїнової та акрилової кислот на стадії дублення та рідинного оздоблення відповідно (розділ 4).

Наведена на рис. 5.4 діаграма наочно демонструє перевагу нової технології перед відомою, суть якої полягає у підвищенні рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри трьох фізико-механічних показників:

- границі міцності під час розтягування σ_p – на 14,5 %;
- напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_n – на 14,8 %;
- подовження під час напруження 10 МПа L_{10} – на 23,6 %.

Одержані дані цілком корелюють з раніше одержаними результатами електронно-мікроскопічних досліджень (розділ 4) і підтверджують уявлення про більш рівномірний розподіл хімічних матеріалів та покращення орієнтації пучків колагенових волокон у мікроструктурі дерми у разі використання полімерів – похідних ненасичених карбонових кислот на стадії дублення та рідинного оздоблення шкіри Краст.

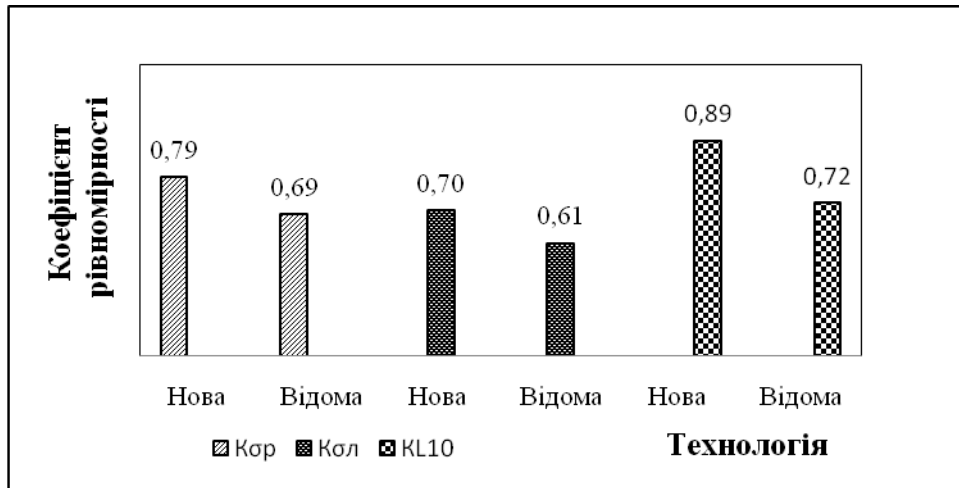


Рис. 5.4. Рівномірність розподілу показників фізико-механічних властивостей Красту у різних напрямках шкіри, отриманого за різними технологіями

Таким чином, встановлено, що у порівнянні з відомими обидві розроблені технології (рідинного оздоблення з використанням нових жирувальних і полімерних матеріалів та уніфікована з використанням полімерних сполук) сприяють підвищенню коефіцієнта рівномірності розподілу показників основних фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкіри, що дає змогу покращити розкладку деталей та зменшити кількість відходів під час розкрою шкіри при виготовленні взуття.

5.1.2. Оцінювання формостійкості шкіри

Сучасний ринок шкіряних виробів вимагає від виробників виготовлення конкурентоспроможної продукції. При цьому вимоги до якості останньої об'єднують її відповідність призначенню, зручність та надійність, здатність зберігати привабливий зовнішній вигляд під час експлуатації.

Оцінювання якості матеріалів і взуття відбувається відповідно до основних нормативних документів, які регламентують фізико-механічні показники матеріалів, показники міцності та специфічні показники взуття, що характеризують його ергономічні властивості тощо. Проте, нормативні документи не регламентують оцінювання технологічних властивостей застосовуваних матеріалів, у тому числі їх формостійкості.

Формостійкість є однією з важливих властивостей натуральної шкіри – невід'ємної складової якісного виробу, яка суттєво впливає на ефективність виконання основних технологічних процесів та операцій взуттєвого виробництва та від якої залежить збереження форми виробу під час експлуатації. Під цим терміном розуміють здатність виробу протистояти впливу зовнішніх і внутрішніх факторів та зберігати форму, надану їй при

виготовленні. Формостійкість є не лише важливим чинником в естетичному оформленні виробу, а й визначає його зручність. Крім того, за формостійкістю виробу можна попередньо оцінювати ефективність технологічних процесів, досконалість обладнання та оснащення, що використовуються, а також відповідність матеріалів конструкціям майбутнього виробу.

У фундаментальних роботах Фукіна В.О., Калити А.М., Раяцкаса В.Л., Зибіна Ю.П., Коновала В.П., Нестерова В.П. і Горбачика В.Є., присвячених дослідженню властивостей натуральних та синтетичних шкір для верху взуття [7-18], зазначено, що здатність взуття зберігати форму і не змінювати свої функціонально-експлуатаційні властивості під час експлуатації протягом визначеного терміну залежить, головним чином, від фізико-хімічних, фізико-механічних та деформаційних властивостей матеріалу. Тобто, властивості матеріалів верху взуття мають безпосередній вплив на формостійкість [125,267,271-272]. Ось чому впродовж багатьох років актуальними є дослідження з пошуку взуттєвих матеріалів та способів їх формування для забезпечення належної формостійкості виробу під час виробництва, зберігання та експлуатації [269,274-276].

З теорії і практики взуттєвого виробництва відомо, що проектування якісного взуття пов'язано з прогнозуванням його формостійкості [277-279]. Так, у роботах [269,280-283] запропоновано алгоритм прогнозування формостійкості взуття, де процеси його проектування, виробництва та експлуатації розглядаються комплексно, як взаємодіючі частини однієї системи, що зв'язані одна з одною у динамічному процесі. Про актуальність проблеми формостійкості свідчить і достатня кількість публікацій, присвячених дослідженню фізико-механічних властивостей шкір, способам їх формування та методам оцінювання формостійкості на різних етапах життєвого циклу виробів. Але, на жаль, зовсім мало інформації щодо впливу на формостійкість умов виготовлення цих матеріалів, за яких відбувається формування їх структури та властивостей. За приклад можна навести дисертаційну роботу Козарь О.П., у якій розглянуто формування взуттєвих матеріалів під впливом мінеральних композицій [274], а також виконані у Казанському технологічному університеті системні дослідження з впливу плазмового оброблення на формостійкість натуральної шкіри для верху взуття [277-278]. Оскільки найбільшою мірою на формування просторової структури дерми впливають процеси дублення та рідинного оздоблення розглянемо взаємозв'язок між формостійкістю шкір та умовами їх виготовлення саме на цих процесах.

Як відомо, між деформаційними властивостями шкіри і технологічними процесами (операціями) виготовлення взуття існує певний зв'язок: базові властивості шкіри обумовлюють межі її технологічної придатності за певних параметрів процесів виготовлення взуття. Технологічна придатність шкіри визначається, насамперед, її механічними

властивостям, які виявляються під час прикладання формуючих зусиль до деталей при виготовленні взуття або інших просторових виробів. Таким чином, виникає необхідність визначення механічних характеристик шкіри при двовісному розтягуванні. Оскільки при формуванні та експлуатації деталі верху взуття зазнають зусиль, спрямованих як перпендикулярно до поверхні, так і у багатьох різних напрямках, для характеристики поведінки шкіряних матеріалів за таких умов їх випробують на продавлювання півсферою шляхом розтягування зразка сферичним куполом (півсферою) та визначення залишкових деформацій [260-261].

Виходячи з викладеного, для моделювання процесу формування та формофіксації взуттєвої заготовки на колодці в умовах реального виробництва досліджено вплив на формостійкість умов виготовлення натуральних шкір на прикладі шкір для верху взуття, одержаних зі шкур свиней за різними (рослинним, диальдегідним, синтановим, хромовим) методами дублення.

Для реалізації поставленої мети використали декілька методів: органолептичної оцінки і фізико-механічного аналізу шкір, формування взуттєвої заготовки, статистичної обробки експериментальних даних.

Як зазначено у роботі [166], оцінювати формостійкість шкіряного виробу більш доцільно за ступенем зміни характерних геометричних величин. Це може бути величина лінійного розміру виробу (або розрахована за нею величина залишкової деформації), площа або об'єм заготовки тощо. Тому показник формостійкості визначається за ступенем збереження внутрішнього об'єму, отриманого при формуванні застосовуваного матеріалу. З урахуванням цього формування та формофіксації заготовки виконували на сферичному куполі (півсфері) пластиметричного пристрою (розділ 2). Для оцінювання формостійкості шкіри у якості критерію вибрали відношення радіуса півсфери відформованого зразка матеріалу до радіусу півсфери цього ж зразка відразу після його розвантаження, а потім через одну та сім діб спокою.

Експериментальні дослідження проводили шляхом формування повітряно-сухих (у подальшому просто «сухих») та зволжених зразків шкіри, а також формування з термофіксацією зволжених зразків. Для цього всі досліджувані зразки шкіри спочатку поділили на три групи в залежності від режимів формування (по п'ять паралельних випробувань у кожній групі).

При формуванні без зволоження сухі зразки групи 1 фіксували на пластиметричному пристрої та витримували одну добу за нормальних кліматичних умов. Після того зразки знімали з пристрою і вимірювали залишкову висоту (або радіус півсфери r_k) відразу після зняття навантаження, а потім після відпочинку (у стані спокою) протягом однієї та семи діб, коли у відформованому зразку повністю припиняються релаксаційні процеси.

На практиці перед формуванням та формофіксацією заготовок взуття передбачено їх зволоження, яке завдяки зменшенню напруження у структурі матеріалу запобігає його розриванню при витягуванні кліщами, підвищує пластичність і тягучість, дає змогу зменшити припуск під затягування та витрату матеріалу на кожну пару взуття [270]. Це врахували під час проведення експерименту, коли зважені сухі зразки *групи 2* витримували протягом 48 год в ексикаторі над насиченим розчином хлориду натрію при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості 76 %. Після зволоження за рахунок сорбції вологи з сольового розчину зразки виймали з ексикатора, зважували і розраховували приріст їх маси щодо маси повітряно-сухої проби (тобто вологопоглинання). У подальшому проводили такі самі маніпуляції з визначення формостійкості: зразки спочатку фіксували на пластиметричному пристрої, де витримували протягом однієї доби за нормальних умов, потім знімали з пристрою і вимірювали радіус півсфери r_k відразу після зняття навантаження та після відпочинку протягом однієї та семи діб.

Велику роль у процесі формування заготовки взуття з натуральної шкіри відіграють вологовміст матеріалу і температурний режим, які можуть спричинити ослаблення і навіть руйнацію нестійких до їх дії зв'язків у структурі цього матеріалу, у нашому дослідженні – колагену як основної білкової речовини дерми. Після такого руйнування не виключено утворення нових зв'язків з більш високим потенційним бар'єром, що може позначитися на фіксації структури шкіри у новому, розтягнутому стані. Втрата старих або відсутність нових зв'язків, які фіксують залишкову деформацію зразка при більш високому потенційному бар'єрі, може спричинити нездатність виробів зі шкіри до відновлення форми та розмірів під впливом намокання та/або механічної дії під час експлуатації. Тому після формування шкіряної заготовки взуття необхідно передбачити *термофіксацію* для стабілізації напруження у матеріалі, фіксації його форми та видалення надлишкової вологи. Крім того, проведення цього процесу сприяє зменшенню часу витримки взуття на колодці, необхідного для забезпечення формостійкості.

На підставі викладеного зразки *групи 3* піддавали *формуванню з термофіксацією* таким чином: після попереднього зволоження та фіксації на пластиметричному пристрої за наведеною вище методикою зразки витримували протягом 60 хв у термостаті при температуру 80 °C, після чого охолоджували протягом 120 хв за нормальних умов; потім, як і раніше, вимірювали радіус півсфери r_k відразу після зняття навантаження і після відпочинку у вільному стані протягом однієї та семи діб.

У *табл. 5.1* наведені одержані після статистичної обробки результати експерименту, на підставі яких розрахунково визначили формостійкість зразків у сухому стані, після зволоження та після зволоження з термофіксацією (рис. 5.5, *а-в*).

З рис. 5.5, *а* видно, що при формуванні без зволоження кращу

формостійкість виявляють зразки шкір диальдегідного та синтанового методів дублення відразу після зняття навантаження (81 та 78 % відповідно), але вже після відпочинку протягом однієї доби цей показник знижується удвічі, що не відповідає вимогам до достатньої формостійкості шкір для верху взуття, яка має бути не менше 75 % [279].

Зволоження шкір перед формуванням покращує їх здатність до утворення просторової форми (рис. 5.5,б), при цьому найкращі результати виявлено у шкір хромового та диальдегідного дублення (73 та 68 % відповідно), хоча їх показники нижчі від бажаного рівня (75 %).

Найгірший результат – у шкір синтанового методу дублення (51 %), які поглинули вологи у 2,4 рази менше серед усіх шкір (табл. 5.1). А як відомо [266], наявність вологи у структурі підвищує пластичність і тягучість шкіряного матеріалу, що позитивно впливає на його формостійкість.

Таблиця 5.1

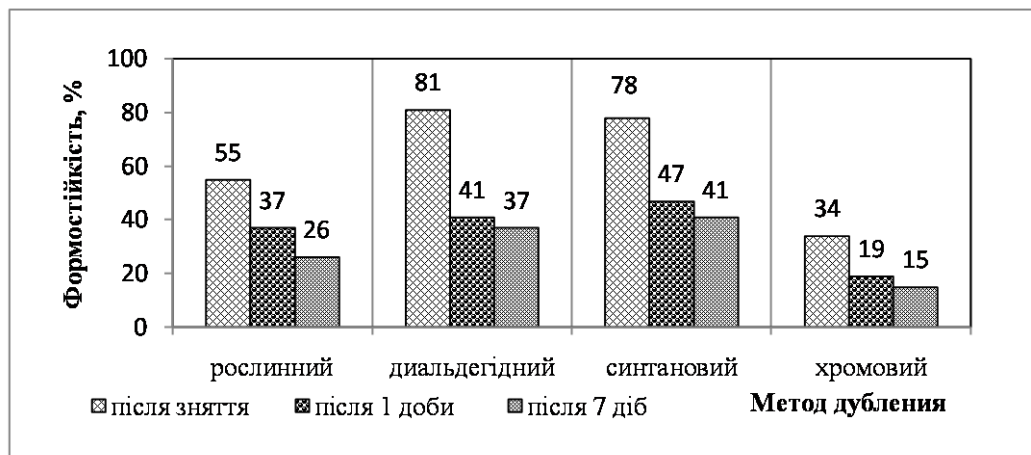
Результати формування натуральної шкіри з свині різних методів дублення

Група	Умови формування з аготовки*	Товщина зразка, мм	Зміна маси щодо маси сухого зразка, %	Радіус півсфери, мм			
				при максим. Розтягуванні зразка r_0	після зняття навантаження r_k		
					відразу	після відпочинку	
					1 доба	7 діб	
<i>Рослинний метод дублення</i>							
1	С	0,80	–	21,5	16,0	13,0	11,0
2	З	0,80	+5,4	22,0	20,0	19,5	18,0
3	ЗТ	0,80	+5,0	22,0	22,0	20,0	20,0
<i>Альдегідний метод дублення</i>							
1	С	1,40	–	17,2	15,5	11,0	10,5
2	З	1,40	+5,1	20,0	19,0	17,4	16,5
3	ЗТ	1,40	+5,1	18,0	18,0	18,0	17,0
<i>Синтановий метод дублення</i>							
1	С	1,10	–	20,4	18,0	14,0	13,0
2	З	1,10	+2,3	21,0	17,2	16,0	15,0
3	ЗТ	1,10	+2,3	21,0	21,0	19,0	19,0
<i>Хромовий метод дублення</i>							
1	С	0,95	–	20,5	12,0	9,0	8,0
2	З	0,95	+4,6	21,0	21,0	18,0	18,0
3	ЗТ	0,95	+5,0	20,9	20,9	20,9	20,0

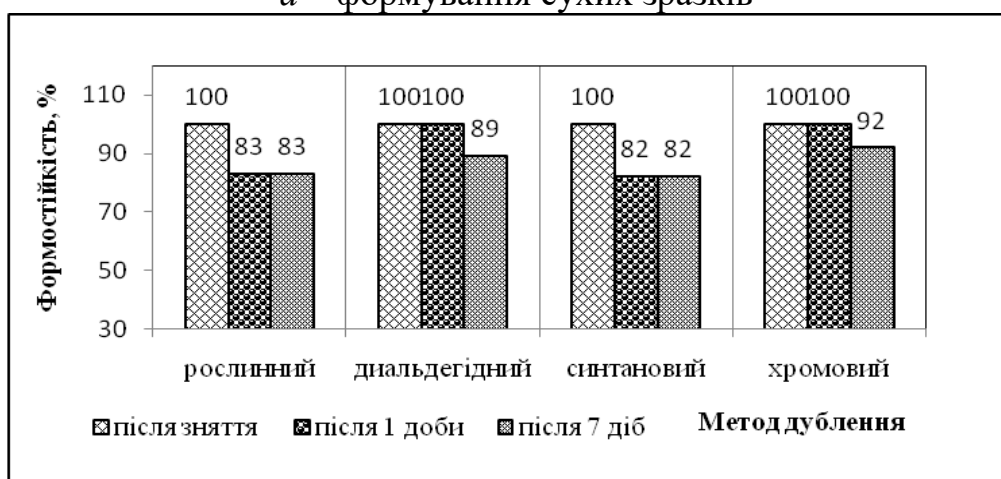
Примітка: * ХС – формування сухого зразка; З – формування зволоженого зразка; ЗТ – формування зволоженого зразка з подальшою термофіксацією

При оцінюванні формостійкості зволожених шкір після формування з термофіксацією встановлено (рис. 5.5, в), що за таких умов оброблення забезпечується висока якість формування заготовки взуття незалежно від методу дублення, оскільки показники всіх зразків знаходяться на рівні 82-

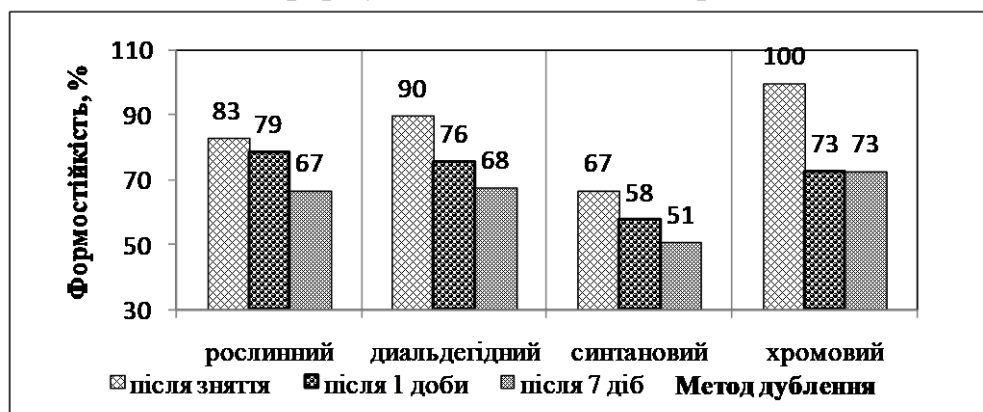
100 %. Найкращу формостійкість серед зразків цієї групи демонструють зразки шкіри хромового дублення (92-100 %). При цьому досягти високої формостійкості шкір для верху взуття, отриманих за різних методів дублення, уможливується при зволоженні перед технологічною операцією формування не менше, ніж на 5 %, і температурі теплової фіксації форми, не нижчої від 80 °С.



а – формування сухих зразків



б – формування зволжених зразків



в – формування зволжених зразків з термофіксацією

Рис. 5.5. Формостійкість шкір, одержаних за різних умов дублення

Для оцінки формостійкості натуральної шкіри з козлини, отриманої за новою технологією рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини з використанням сучасних жирувальних та полімерних матеріалів, в порівнянні з контрольними зразками наведені в *табл. 5.2*, одержані після статистичної обробки результати експерименту, на підставі яких розрахунково визначили формостійкість зразків після зволоження та після зволоження з термофіксацією.

Таблиця 5.2

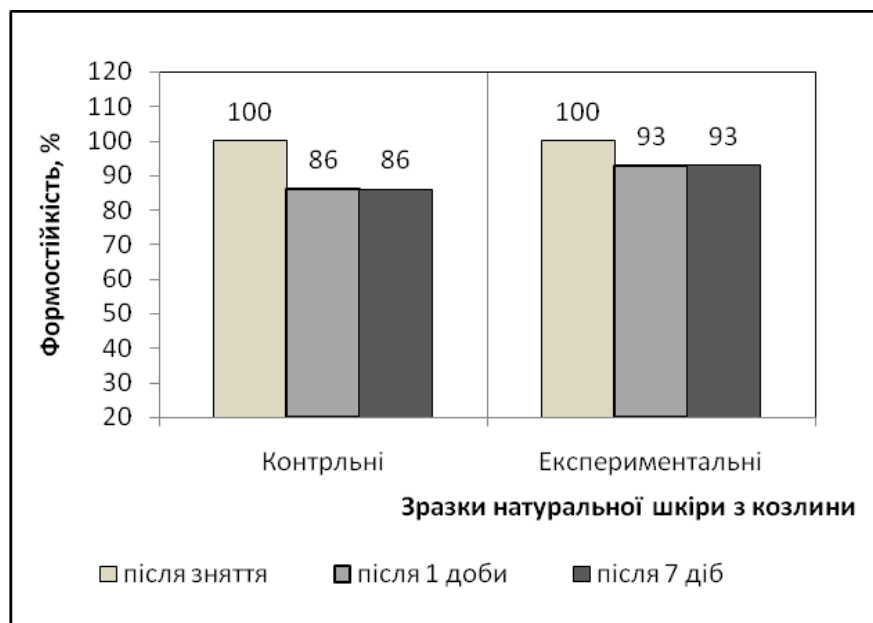
Результати формування натуральних шкір з козлини за різних умов рідинного оздоблення

Група	Умови формування заготовки*	Товщина зразка, мм	Зміна маси зразка щодо маси сухого зразка, %	Радіус півсфери, мм				Формостійкість, %
				при максим. розтягненні зразка r_0	після зняття навантаження r_k відразу	та відпочинку		
						1 доба	7 діб	
<i>Експериментальний зразок (за новою технологією)</i>								
1	З	0,80	+5,3	21,0	21,0	20,5	20,5	93
2	ЗТ	0,90	+5,2	21,4	21,4	21,4	21,2	96
<i>Контрольний зразок</i>								
1	З	0,7	+5,8	21,0	21,0	20,0	20,0	86
2	ЗТ	0,9	+5,5	21,4	21,4	21	20,5	88

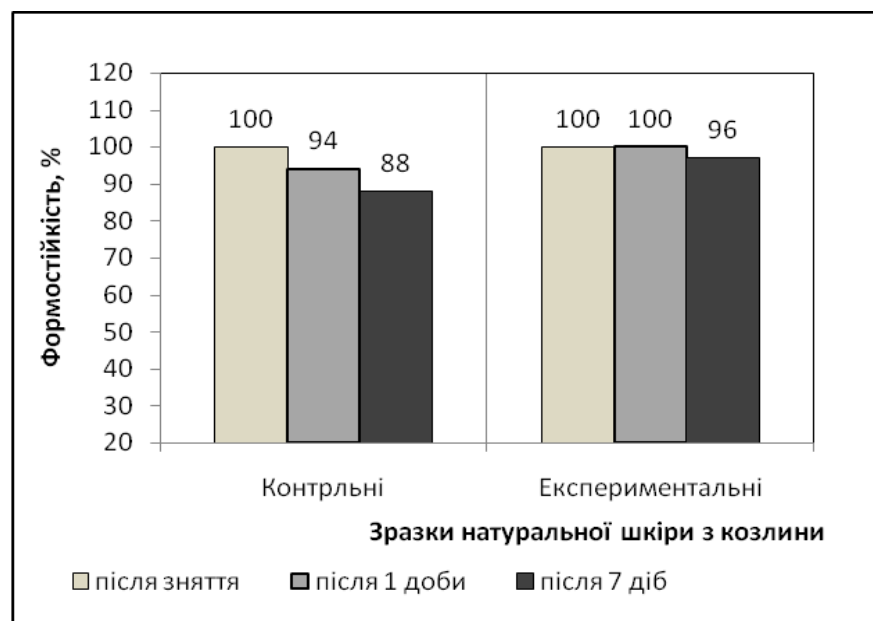
* З – формування зволоженого зразка;

ЗТ – формування зволоженого зразка з подальшою термофіксацією

Аналізуючи результати, які представлені в *табл. 5.2* та *рис. 5.6* можна зробити висновок, що формостійкість натуральної шкіри хромового дублення з козлини краща у експериментального зразка при формуванні як зволоженого так і зволоженого з термофіксацією та вища за контрольні зразки на 9 та 12% відповідно. Було встановлено, що з метою забезпечення високих експлуатаційних властивостей натуральної шкіри, виготовленої за новою технологією рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини при формуванні заготовки необхідно її зволожувати не менше ніж на 5% та фіксувати форму при температурі не більше 80 °С.



a – формування зволжених зразків



б – формування зволжених зразків з термофіксацією

Рис. 5.6 Формостійкість шкіри, виготовленої за новою технологією рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини

5.1.3 Визначення впливу умов формування заготовки верху взуття на формостійкість

Враховуючи актуальність персоніфікованого підходу до виготовлення взуття та надання йому унікального вигляду запропоновано

при виготовленні взуття для людей похилого віку застосовувати Краст – шкіру без заключного оздоблення лицьової поверхні. Це обумовлено тим, що виготовленим з Красту виробам можна надавати привабливого вигляду шляхом декорування за допомогою таких сучасних дизайнерських методів оздоблення як принтування, фарбування, тиснення, гравіювання, шпаклювання тощо.

За участю автора розроблено уніфіковану технологію виробництва Красту з використанням екологічно безпечних полімерних матеріалів нового покоління – похідних малеїнової та акрилової кислот під час хромполімерного дублення та рідинного оздоблення, яка забезпечує більш раціональне використання дефіцитної шкіряної сировини та хімічних матеріалів, інтенсифікацію технологічного циклу та зменшення шкідливого навантаження на довкілля [242]. Тому інтерес уявляє дослідити та визначити раціональний режим оброблення заготовок взуття з цього матеріалу з метою надання йому необхідної формостійкості при формуванні.

Для дослідження було обрано Краст, виготовлений зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ) за уніфікованою ресурсощадною технологією [242]. Зразки матеріалу піддавали формуванню та формофіксації за умов, що моделювали реальний технологічний процес складання взуття. Експеримент здійснювався з використанням методу математичного планування, який забезпечує пошук оптимальних параметрів технологічного режиму.

З теорії та практики взуттєвого виробництва відомо [275,285-286], що на процес формоутворення та формофіксації верху взуття з натуральної шкіри найбільшою мірою впливають такі керовані фактори, як відносна вологість матеріалу перед формуванням W (%), температура теплового впливу під час фіксації форми зразка t (°C), тривалість теплового впливу τ (хв.). Таким чином, для обраного критерію оптимізації у вигляді формостійкості Φ правомірна залежність:

$$\Phi = f(W, t, \tau) \quad (5.1)$$

Вибір діапазону всіх факторів здійснювався з урахування технологічного режиму оброблення верху взуття з натуральної шкіри під час його формування та формофіксації у виробничих умовах.

Для визначення інтервалів варіювання відносної вологості матеріалу перед формуванням виходили з того, що $W = 35$ % тоді, коли заготовку занурюють у воду, а це викликає підвищення вологовмісту у заготовці, збільшуючи тим самим витрати на сушіння, а також тривалість виробничого циклу. На сучасних галузевих підприємствах цей спосіб зволоження використовують лише для юхтових заготовок. Інші заготовки зволожують до вологовмісту 10-20 % в залежності від виду застосованого матеріалу. При виборі інтервалу варіювання температури теплового

впливу врахували технічні можливості обладнання для сушіння відформованої заготовки. При виборі інтервалу варіювання для відносної вологості матеріалу і температури теплового впливу застосували ресурсоощадний підхід, оскільки підвищення відносної вологості матеріалу спричиняє підвищення тривалості теплового впливу, що, у свою чергу, призводить до значних енерговитрат. З урахуванням викладеного, а також результатів пошукового експерименту для моделювання процесів формування та формофіксації обрано наступні рівні та інтервали варіювання факторів (табл. 5.3).

Слід зазначити, що умови експерименту імітували умови реального технологічного процесу виготовлення взуття. Зразки зволожували контактним способом до необхідного вологовмісту, формували на пластиметричному пристрої (ПМП) [17,186], забезпечуючи тим самим двовісне розтягування. Термофіксацію виконували конвекційним способом протягом часу, зазначеного у матриці планування експерименту. Після зняття з пластиметричного пристрою та семи діб відпочинку за допомогою електронно-цифрового штангенрейсмусу ($\pm 0,01$ мм) визначали висоту зразків, а зважуванням на лабораторних електронних вагах AD200 (фірми AXIS (Україна)) ($\pm 0,001$ г) – їх масу для розрахунку залишкової відносної вологості.

Таблиця 5.3

Рівні та інтервали варіювання факторів

Чинник	Код	Рівень варіювання					Інтервал варіювання
		-1,682	-1	0	+1	+1,682	
Відносна вологість шкірматеріалу W , %	X_1	8	11	16	21	24	5
Температура теплового впливу при фіксації форми зразка, °C	X_2	26	40	60	80	93	20
Тривалість теплового впливу τ , хв	X_3	0,6	2	4	6	7,4	2

Послідовність технологічних процесів оброблення Красту представлена на рис. 5.7.

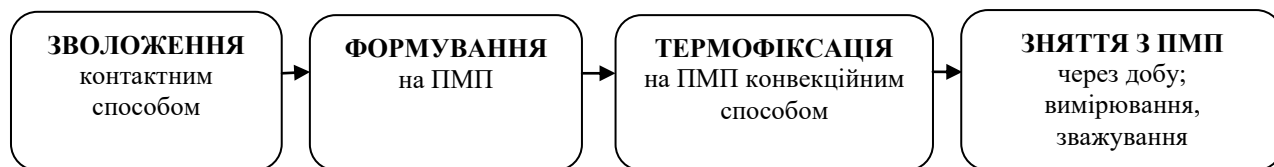


Рис. 5.7. Технологічна схема оброблення Красту

Формостійкість зразків визначали за формулою:

$$\Phi = \left(\frac{r_k}{r_0}\right)^3 \cdot 100, \quad (5.2)$$

де r_0 та r_k – початковий та кінцевий радіус відформованого зразка на півсфері пластиметричного пристрою, мм.

Результати визначення формостійкості шкіри за різних технологічних параметрів представлено на рис. 5.8, з якого випливає, що значення її показника знаходяться у досить широкому діапазоні (від 63 до 95 %) і суттєво залежать від умов оброблення. Так, у випадку дії теплового впливу протягом 2 хв підвищення відносної вологості зразка до 21 % і температури теплового впливу до 80 °C на формостійкість суттєво не впливає, оскільки показник знаходиться на однаковому рівні (63-66 %).

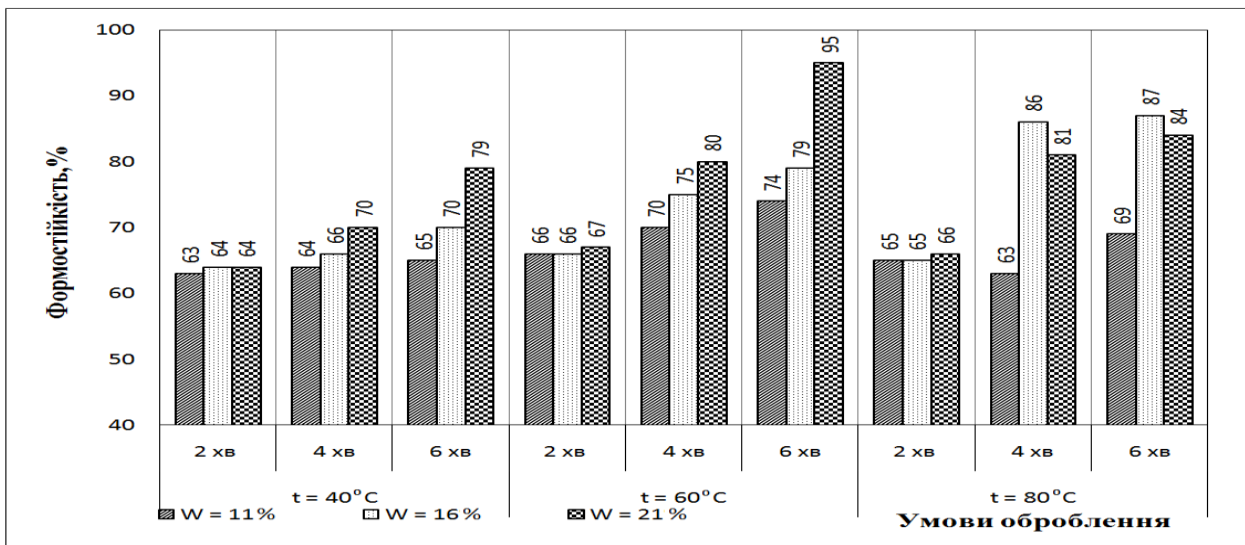


Рис. 5.8. Вплив умов формування заготовки верху взття на формостійкість Красту

З підвищенням тривалості теплового впливу до 4 хв більшої значущості набувають чинники відносної вологості зразка і температури теплового впливу. Так, за умови $W = 21\%$ і $t = 60\text{ °C}$ формостійкість зразків підвищується до 80 %.

Тенденція покращення показника формостійкості (до 95 %) спостерігається при $\tau = 6$ хв зі зростанням відносної вологості зразка до 21 % і температури теплового впливу до 60 °C. Тобто на формостійкість позитивно впливає підвищення всіх трьох чинників: відносної вологості, тривалості і температури теплового впливу. Разом з тим, підвищення відносної вологості зразка і тривалості теплового впливу при подальшому підвищенні температури до 80 °C призводить до деякого погіршення показника формостійкості. Так, у випадку підвищенні температури від 60 до 80 °C, відносної вологості від 16 до 21 %, а тривалості теплового впливу від 4 до 6 хв показник формостійкості зменшується на 6 %.

Аналіз експериментальних даних виявив потребу у подальшому дослідженні впливу умов оброблення на формостійкість Красту з метою

оптимізації параметрів процесу формування, отже, й покращення формостійкості виробів з цього матеріалу.

Для встановлення залежності «умови оброблення – формостійкість» у роботі застосували метод планування експерименту з використанням рототабельного плану Бокса для трифакторного експерименту ($k_{1,2,3} = 3$), який рекомендується проводити за умови $k_{1,2,3} \leq 5$ [278]. Матриця планування експерименту представлена у *табл. 5.4*.

Таблиця 5.4

Матриця планування, робоча матриця та результати експерименту

Дослід	Матриця планування			Робоча матриця			Дані для розрахунку		
	X ₁	X ₂	X ₃	W, % (X ₁)	t, °C (X ₂)	τ, хв (X ₃)	Y _{u1}	Y _{u2}	u
1	-1	-1	-1	11	40	2	64	63	63,5
2	+1	-1	-1	21	40	2	65	64	64,5
3	-1	+1	-1	11	80	2	66	65	65,5
4	+1	+1	-1	21	80	2	67	67	67
5	-1	-1	+1	11	40	6	65	64	64,5
6	+1	-1	+1	21	40	6	79	80	79,5
7	-1	+1	+1	11	80	6	74	74	74
8	+1	+1	+1	21	80	6	95	94	94,5
9	-1,682	0	0	8	60	4	66	66	66
10	+1,682	0	0	24	60	4	82	82	82
11	0	-1,682	0	16	26	4	60	61	60,5
12	0	+1,682	0	16	93	4	85	86	85,5
13	0	0	-1,682	16	60	0,6	63	63	63
14	0	0	+1,682	16	60	7,4	88	87	87,5
15	0	0	0	16	60	4	86	86	86
16	0	0	0	16	60	4	85	86	85,5
17	0	0	0	16	60	4	86	85	85,5
18	0	0	0	16	60	4	86	86	86
19	0	0	0	16	60	4	85	85	85
20	0	0	0	16	60	4	86	86	86

За допомогою комп'ютерного моделювання одержано адекватне рівняння регресії у кодованих значеннях:

$$y_u = 85,7 + 4,7 x_1 + 5,2 x_2 + 6,8 x_3 - 4,5 x_1^2 - 4,8 x_2^2 - 4,0 x_3^2 + 4,1 x_1 x_3 + 2,5 x_2 x_3 \quad (5.3)$$

Рівняння (3) описує вплив технологічних параметрів процесу формування – відносної вологості матеріалу перед формуванням (x_1), температури теплового впливу під час фіксації форми зразка (x_2), а також тривалості теплового впливу (x_3) – на формостійкість. На рис. 5.9 наведено поверхні відгуку за цим рівнянням. В іменованих значеннях рівняння (3) матиме вигляд:

$$y_u = 5,06 W + 1,45t + 1,11 \tau - 0,18 W^2 - 1,00 t^2 - 0,01 \tau^2 + 0,40 W\tau + 0,06 t\tau - 52,85 \quad (5.4)$$

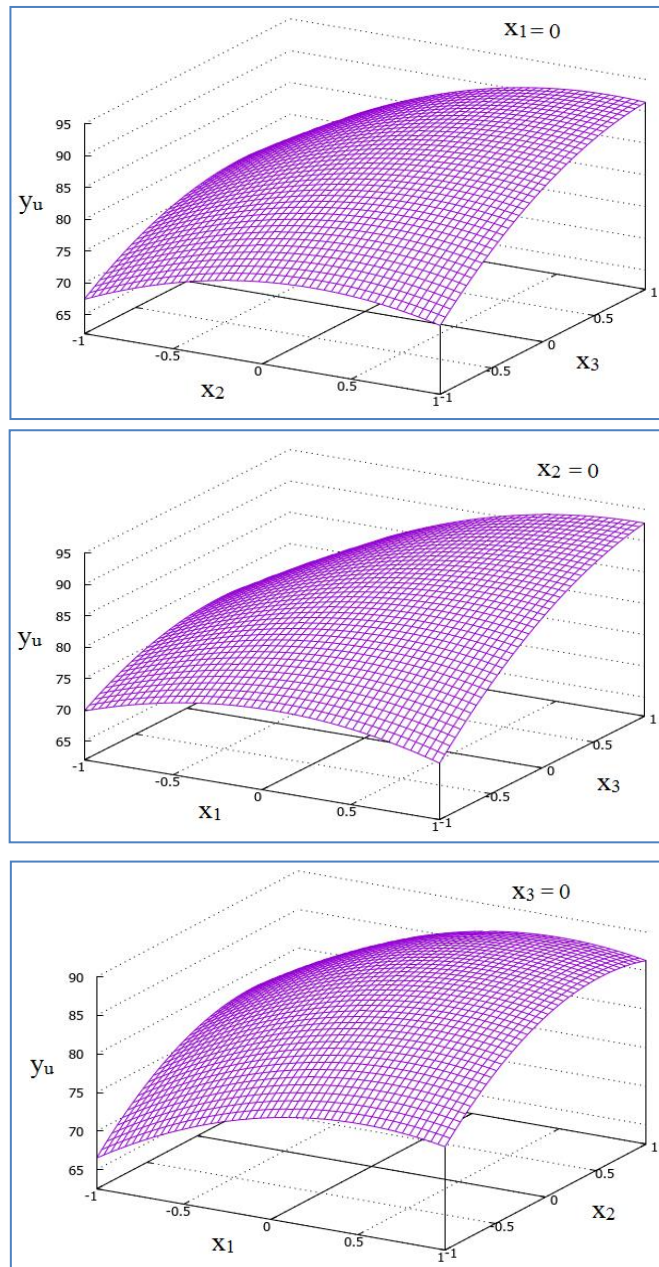


Рис.5.9. Поверхні відгуку за отриманим рівнянням регресії

Отриманий вираз (4) – рівняння регресії у вигляді залежності формостійкості від умов оброблення під час формування заготовки верху взуття: відносної вологості матеріалу до формуванням (W), температури теплового впливу при фіксації форми (t), тривалості теплового впливу (τ) свідчить про те, що:

- всі три фактори впливають на формостійкість;
- між факторами існує певний взаємозв'язок.

На підставі отриманого рівняння регресії в іменованих значеннях (4) можна констатувати, що покращити показник формостійкості можна за умов високої відносної вологості матеріалу, високої температури і тривалості теплового впливу. Але з позиції ресурсоощадності такі умови оброблення призведуть до підвищення енерговитрат. Тому для досягнення оптимальної формостійкості достатньо дотримуватися більш

раціонального, енергоощадного технологічного режиму, за яким відносна вологість матеріалу заготовки до формування становить 16 %, температура повітря у сушарці знаходиться на рівні 60-65°C, а тривалість теплового впливу – 4 хв.

Таким чином, результати дослідження дозволяють рекомендувати наступні раціональні технологічні параметри формування заготовки верху взуття з натурального шкіряного матеріалу Краст, одержаного зі шкур великої рогатої худоби за уніфікованою технологією:

- відносна вологість матеріалу заготовки 16 %;
- температура теплового впливу 60 °C;
- тривалість теплового впливу..... 4 хв.

Апробація результатів дослідження підтвердила одержані дані, а їх впровадження у виробництво дозволить реалізувати принципи ресурсо-, матеріало- та енергозбереження, підвищити конкурентоспроможність виробів вітчизняної легкої промисловості.

5.2. Визначення теплофізичних властивостей шкір

З давніх часів взуття є предметом першої необхідності, оскільки охороняє ноги людини від несприятливих зовнішніх впливів і механічних пошкоджень, виконує утилітарні та естетичні функції. В умовах глобальної урбанізації роль цього елемента одягу в захисті від впливу температури ще більш вагомий. Так, дев'ять з десяти обморожень й грибкові захворювання припадають саме на ноги. Тому взуття повинно бути вільним, а матеріал, з якого воно виготовлене, крім міцності, легкості та гнучкості, має володіти необхідними гігієнічними властивостями. Якщо ці вимоги не витримуються, то можливі мікози стопи внаслідок утворення у внутрішньовзуттєвому просторі мікроклімату, сприятливого для розвитку мікроорганізмів, а також обмороження ніг через погану циркуляцію крові та нездатність промоклик від конденсату шкарпеток і взуття зберігати тепло.

До гігієнічних властивостей взуття належать вологозахисні, вологопровідність, нешкідливість, теплозахисність [287]. І якщо першим трьом властивостям у літературі надається достатньо уваги [288-291], то робіт з вивчення впливу температури на взуттєві матеріали та вироби з них не так вже й багато. Зупинимось на деяких з них.

На теплозахисні властивості взуття впливає ряд чинників, найважливішими з яких є конструктивні особливості верхньої та нижньої частин виробу, його форма, структура, фізичні та механічні властивості матеріалів, з яких вони виготовляються. Авторами [292] досліджено теплопровідні властивості різних мембранних матеріалів, які використовуються для виготовлення захисного високотемпературного взуття. Результати досліджень дозволяють підібрати матеріали з необхідними теплопровідними властивостями при розробці захисного взуття для екстремальних умов для подовження часу комфортного перебування в умовах впливу підвищених температур на пакет.

У роботі [293] узагальнено дослідження із захисту ніг від дії холоду. Існує декілька суперечливих вимог до вибору стійкого до холодного впливу взуття, які пов'язані з різними чинниками навколишнього середовища, потребами захисту та питаннями комфорту споживачів. З метою зменшення таких конфліктів та спрощення вибору відповідного взуття пропонується поділити холод на певні діапазони, які пов'язані з властивостями, станом, можливістю проникнення та випаровування води або з конденсатом у взутті. Авторами пояснюються термофізіологічний фон і реакції у стопі, обговорюються основні проблеми та ризики, пов'язані з травмами холоду, механічними травмами та прослизанням. Оскільки термоізоляція взуття є найважливішим фактором захисту ніг від холоду, розглянуто питання вимірювання ізоляції та практичного використання вимірних величин, а також вплив шкарпеток та розміру взуття та інші засоби для зменшення втрат тепла, такі як РСМ та електричне нагрівання. Найбільш важливою змінною, що впливає на теплову ізоляцію взуття та комфорт ноги, є вологість взуття. У поєднанні з рухом вона може зменшити ізоляцію і таким чином захист від холоду на 45 %. Надано рекомендації для покращення комфорту ніг у холоді.

Показником комфортності взуття є мікроклімат всередині взуття, у тому числі при дії низьких температур. Для споживача важливо, яка частина тіла охолоджується більше при збереженні сумарної тепловіддачі. Наприклад, сильне охолодження ніг неможливо повністю компенсувати нагріванням іншої частини тіла без порушення почуття комфортності людини. Тому для обґрунтування вибору пакету матеріалів з метою створення комфортності стопи з урахуванням величини і тривалості впливу на неї низьких температур авторами [294] розроблено узагальнену математичну модель теплообміну між стопою та навколишнім середовищем. Створена модель дозволяє не лише істотно скорочувати число стендових випробувань за умов, близьких до реальних при проектуванні нового теплозахисного варіанту взуття, а й оцінювати нові матеріали для формування пакетів будь-яких видів взуття, забезпечуючи високу достовірність результатів стосовно комфортності стопи.

Застосування різних матеріалів в утепленому та зимовому взутті забезпечує виробу певні теплозахисні властивості. При виборі утеплювача перевагу слід надавати пористим матеріалам, оскільки вони мають більш високу теплоізоляцію порівняно з монолітними матеріалами [295].

Іспанськими дослідниками [296] розглянуто різні підходи до поведінки шкіри як теплозахисного бар'єра та вогнестійкого матеріалу: вплив різних типів шкіри (sheep skin, goat skin, bovine leather, double-face and fire proofartificial polyurethane laminate); вплив різних методів дублення (хромового та рослинного); вплив різних способів додублювання та жирування внаслідок використання різних матеріалів, а також вплив антипіренів.

Експериментально доведено, що сама по собі шкіра має природну вогнестійкість. Однак, кожен тип шкіри відрізняється стійкістю до вогню, що

визначається компактністю укладання колагенових волокон. Наприклад, овеча шкіра має найбільш відкриту структуру дерми, тому тривалість її горіння на 57 % більша від показника бичачої шкіри. На займість шкіри також впливають вид дублення і додублювання, жирувальний ефект, а використання антипіренів дещо покращує її тліючі властивості.

У Туреччині [297] вивчено термічні властивості шкір з овчини, вичинених різними дубильними агентами у вигляді сполук хрому, цирконію, фосфонію, глютарового альдегіду.

Таким чином, функціонально-експлуатаційні характеристики натуральних шкір, призначених для виготовлення взуття, визначає цілий комплекс незалежних, у той же час та взаємопов'язаних чинників: видом та виробничим призначення вихідної сировини; умовами оброблення; видом застосовуваних матеріалів, особливостями їх структури і хімічної природи, взаємодією з колагеном та іншими застосовуваними реагентами.

5.2.1. Оцінювання теплофізичних властивостей шкір, одержаних за різних методів дублення

Одним з основних джерел сировинної бази шкіряного виробництва в Україні є тваринництво, і, насамперед, свинарство, на долю якого припадає понад 30 % загального її обсягу. Це пов'язано з його зростанням, яке зумовлено біологічними особливостями тварин цього виду [298]. Незважаючи на значну пористість та неестетичну крупнозернисту мереживку, шкури свиней використовують для виготовлення майже всіх видів шкіряних товарів: шкір для верху та низу взуття, лимарно-сідельних, галантерейних, технічних тощо [299]. Одним з основних аспектів вирішення проблеми можна вважати створення наукових основ ефективного використання шкір, виготовлених з цього виду сировини за різними економіко-екологічними технологіями [300].

З товарознавчої точки зору шкіри в залежності від умов експлуатації повинні володіти комплексом фізико-механічних, теплофізичних і гігієнічних властивостей. При цьому комфортні властивості виробів [301] визначаються ефективним виконанням всіх стадій технології виробництва шкір, у першу чергу, процесів дублення і рідинного оздоблення.

Відомі результати дослідження [302–303] щодо впливу методів дублення – хромового, танідного і хромтанідного при виготовленні овечих шкір на їх фізико-механічні властивості. Автори встановили, що шкіри хромового і хромтанідного методів дублення характеризуються більш високими експлуатаційними властивостями при виготовленні конкретних одягових виробів. Виявлена велика різниця у властивостях шкір при зміні технології і виду дубителя [303], оскільки при формуванні об'ємних конструкцій виробів з плоских шкір останні піддаються різним механічним напруженням, які необхідні для зміни зовнішньої форми відповідних виробів [304].

За результатами дослідження комфортних властивостей шкір з овчини, виготовлених з використанням мінеральних і органічних дубителів встановлено [297], що шкіри глутаральдегідного дублення характеризуються найвищим тепловим опором, що обумовлено підвищеною пористістю. У той час як шкіри хромового методу дублення мають низький тепловий опір; шкіри танідного дублення проявляють найвищу теплопровідність з низькою поглинаючою здатністю, а шкірам цирконієвого методу дублення притаманна найвища паропроникність. На основі проведеного дослідження комфортних властивостей шкір різних методів дублення автори рекомендують для експлуатації виробів при низьких температурах використовувати шкіри глутаральдегідного дублення, а в умовах підвищених температур – вироби зі шкір цирконієвого дублення.

Забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку залежить від властивостей матеріалів для верху взуття, які повинні мати гарні фізико-механічні, теплозахисті та гігієнічні властивості. Тому у даному підрозділі наведено результати дослідження впливу найбільш поширених *методів дублення* напівфабрикату зі шкур свиней на комплекс фізико-механічних, теплофізичних і гігієнічних властивостей, а також структуру отриманих шкір.

У роботі використана голина – шкіряний напівфабрикат, отриманий в умовах дослідного цеху ПрАТ «Чинбар» після зоління та міздріння 10 шкур свиней середньої площі 0,8-0,9 м² загальною масою 31 кг за технологією [95]. За методом чергування половинок [305] було сформовано чотири партії. Стандартними точками відбирання проб для дослідження фізико-хімічних показників були (рис. 5.10) *точка Н* (топографічно знаходиться в огузковій частині шкіри), *точка О* (характеризує збіжність, а саме зменшення товщини шкіри у напрямку від воротка до пол) [29] і *точка П*, розташована у центрі поли.

Технологічні процеси проводили у барабані фірми Doze 30239 (Німеччина) об'ємом 0,39 м³. Процеси дублення голини з сировини шкур свиней для всіх технологічних варіантів виконували після проведення переддубильних процесів, особливості яких наведено у *табл. 5.5*. Для синтетичного та рослинного методів дублення наприкінці пікелювання рН розчину коригували форміатом натрію до величини 4,0. Слід зазначити, що пікелювання голини для диальдегідного дублення проводили при більш високому значенні рН (3,8–4,0) без додавання сірчаної кислоти.

Синтанове дублення (СД) відрізняється від хромового попереднім дозуванням жирувальної емульсії та використанням реагентів фірми BASF (Німеччина): препарату конденсації ароматичних сульфокислот Tamol M, препаратів конденсації на основі меланіну Relugan D та сульфону і ароматичних сульфокислот Basyntan MLB, а на заключній стадії дублення – алюмінієво-калієвого галуноу. Т_{зв} отриманого напівфабрикату 85 °С.

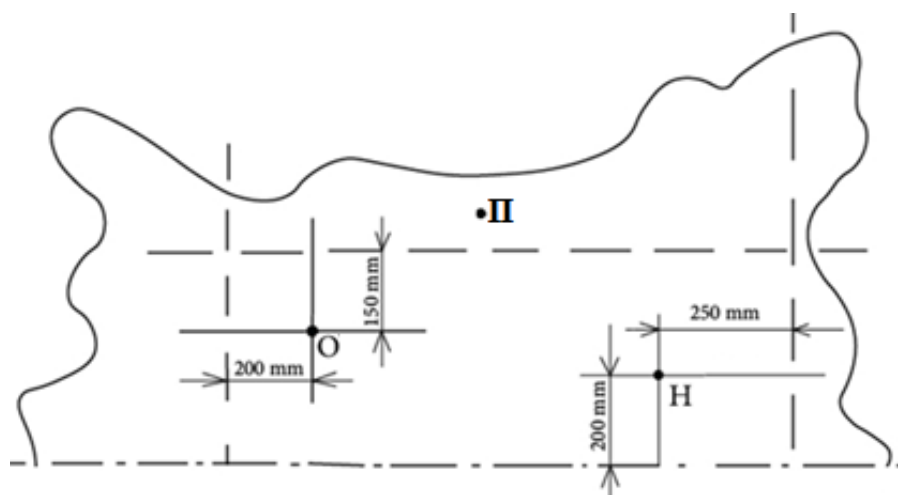


Рис. 5.10. Схема відбирання зразків шкір для визначення їх теплофізичних властивостей: Н, О і П - ділянки відбирання проб

Рослинне дублення (РД) на відміну від синтанового передбачає використання танідів квебрахо з сульфідом натрію. $T_{зв}$ отриманого напівфабрикату – 84 °С.

Суттєвою відмінністю альдегідного дублення (АД) від попередніх методів є використання глутарового альдегіду у два прийоми та завершення процесу при дещо вищому значенні рН робочого розчину з подальшою нейтралізацією. $T_{зв}$ отриманого напівфабрикату – 82 °С.

Для додаткової фіксації дубильних сполук напівфабрикат всіх методів дублення направляли на пролежування протягом 24 год.

Таблиця 5.5

Параметри переддубильних процесів для всіх методів дублення

Процес	Реагент	Витрата, %	Тривалість, хв	рН
Промивання	Вода (початкова температура 22-25 °С, кінцева – 38 °С); зміна води через 20 хв	400	40	7,6–8,0
Знезолування-знежирювання-м'якшення	Вода 38 °С	100		
	Сульфат амонію	2,5	10	
	Форміат натрію	1,0	10	
	Неіоногенна ПАР	1,0	20	
	Протеолітичний фермент	0,6	40	
Промивання	Вода (початкова температура 26–28 °С, кінцева – 20 °С)	200	30	2,8–3,2
Пікелювання	Вода 20–22 °С	70		
	Хлорид натрію	5,0	10	
	Форміат натрію	1,0	10	
	Жирувальна емульсія електролітостійка	1,0	20	
	Мурашина кислота 1:10	0,5	20	
	Сірчана кислота 1:10 (3 прийоми по 15 хв)	1,0	60	

Примітка: * Швидкість обертання барабана 12-15 хв⁻¹.

Подальші процеси та операції для всіх варіантів дублення (табл. 5.6, 5.7) проводили після віджимання напівфабрикату до вологості 55-60 % і стругання на товщину 1,4–1,5 мм. Струганий шкіряний напівфабрикат, отриманий за всіма методами дублення, підлягав нейтралізації і додублюванню полімером аніонного типу ReluganRE, віджиманню, термодеформаційному обробленню на розвідній машині моделі 07754 фірми Svit (Чехія), сушильно-зволожувальним процесам та операціям і вібраційно-деформаційному обробленню на машині Mollisana фірми Svit (Чехія). Після заключного оздоблення отримали шкіри різних методів дублення.

Функціонально-експлуатаційні характеристики шкір, одержаних за різними методами дублення, визначали за комплексом фізико-механічних, теплофізичних і гігієнічних властивостей після кондиціонування зразків з дотриманням стандарту [306]. Пружно-пластичні та деформаційні властивості шкір визначались на розривній машині РТ-250М при швидкості деформування $90 \text{ мм} \cdot \text{хв}^{-1}$ за методикою [305]. При цьому оцінювали міцність і деформацію зразків під час напруження 10 МПа та розриві, відповідно σ_p , МПа, L_{10} і L_p , %, а також залишкове видовження L_3 , %. Жорсткість шкір вимірювали на приладі ПЖУ-12М за показником D, сН.

Таблиця 5.6

Умови процесу дублення голини

Метод дублення	Реагент	Витрата, %	Тривалість, год	pH
Хромовий	Відпрацьований пікельний розчин 20-22 °С	70	3,0	
	Хромовий дубитель (36-42 %)	7,2	0,33	
	Форміат натрію	0,5	1,0	4,0–4,2
	Карбонат натрію (3 прийоми по 15 хв)	0,4		
Синтановий	Вода 28-32 °С	50		
	Жирувальна емульсія електролітостійка	2	0,33	5,8–6,0
	Синтан-диспергатор TamolM	2	0,25	
	ReluganD + BasyтанMLB	5+5	6,0	
	Алюмо-калієві галуни	5	0,5	4,0–4,2
Рослинний	Вода 28-32 °С	50		
	Жирувальна емульсія електролітостійка	2	0,33	5,8–6,0
	Синтан-диспергатор TamolM	1	0,25	
	Квебрахо + сульфід натрію	10+1,0	8,0	
	Алюмо-калієві галуни	5	0,5	4,2
Альдегідний	Вода 20-22 °С	80		
	Хлорид натрію	5	0,6	
	Глутаровий альдегід	2	0,5	
	Глутаровий альдегід	2	3,0	
	Форміат натрію	1,0	0,33	
	Бікарбонат натрію (2 прийоми по 15 хв)	0,5	1,0	
	Бікарбонат натрію (2 прийоми по 15 хв)	0,5	0,5	4,5
	Нейтралізація: вода 40 °С	100	0,66	5,0
Форміат натрію	1,0			

Примітка: * Швидкість обертання барабана 15-17 хв⁻¹.

Для визначення теплофізичних властивостей шкір використали прилад Alambeta фірми SENSORA (Чехія) [165]. Для цього вимірювали тепловий опір R , $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$, коефіцієнт теплопровідності λ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ та коефіцієнт теплового поглинання b , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{К}^{-1}$. Паропроникність зразків III , $\text{мг} / \text{см}^2 \cdot \text{год}$, визначали за стандартом [307], пористість II , %, та уявну питому масу d_y , $\text{г} / \text{см}^{-3}$, за методиками [305].

Таблиця 5.7

Умови процесу додублювання напівфабрикату

Процес	Реагент	Витрата, %	Тривалість, год	pH
Промивання	Вода 35 °С	120	15	
Нейтралізація	Вода 35 °С	120		
	Форміат натрію (2×15 хв)	1,0	0,5	
	Бікарбонат натрію (2×15 хв)	0,7	1,0	5,0
Додублювання	Вода 40 °С	60		
	Синтан-диспергатор TamolM	1,0	4	
	Полімерний дубитель ReluganRE	5,0	0,5	
	Вода 55 °С	+150		
	Жирувальна композиція	10	1,0	
	Алюмо-калієвий галун	5	0,5	4,2
Промивання	Вода 20-22 °С	200	10	

Примітка: * Швидкість обертання барабана 15-17 хв^{-1} .

Оцінка фізико-механічних властивостей одержаних шкір визначалася за комплексом показників наведених в *табл. 5.8*.

З метою визначення рівномірності фізико-механічних показників використали коефіцієнти рівномірності K_{σ_p} і K_{L_p} показників границі міцності під час розтягування σ_p та подовження при розриві L_p , які відповідали співвідношенню їх значень у поздовжньому та поперечному напрямках шкіри. Експериментально було встановлено, що шкіри всіх методів дублення відзначаються рівномірністю значень показників міцності вздовж і перпендикулярно лінії хребта. Це може свідчити про високий ступінь орієнтації структурних елементів у досліджуваних шкірах. Максимальним значенням міцності відзначаються шкіри диальдегідного дублення, у той час як шкіра рослинного дублення має мінімальні подовження при розриві та під час напруження 10 МПа. При цьому за показником жорсткості максимальні значення спостерігаються у зразків шкір рослинного дублення. Слід зазначити, що шкіри хромового методу дублення характеризуються досить високим показником міцності та мінімальним значенням жорсткості. Шкіри синтанового дублення мають мінімальне подовження під час напруження 10 МПа при практично однаковій міцності зі шкірами хромового дублення.

При оцінюванні гігієнічних і теплофізичних властивостей шкір різних методів дублення суттєве значення мають показники щільності та пористості, визначені на різних топографічних ділянках (рис. 5.11).

Таблиця 5.8

Фізико-механічні властивості шкір зі шкур свиней

Метод дублення	Напрямок шкіри	Границя міцності під час розтягування σ_p , МПа	Коефіцієнт рівномірності $K_{\sigma p}$	Подовження під час напруження 10 МПа L_{10} , %	Подовження при розриві L_p , %	Коефіцієнт рівномірності K_{Lp}	Жорсткість D , сН
ХД	В	21	0,92	38	56	1,00	25,0
	П	23		40	56		25,0
СД	В	22	0,92	36	59	0,97	37,0
	П	24		39	61		33,0
РД	В	18	0,90	33	46	0,98	39,0
	П	20		36	47		41,0
АД	В	23	0,92	39	71	0,92	34,3
	П	25		40	65		36,1

Примітка: * В і П – напрямок шкіри (вздовж і перпендикулярно лінії хребта шкіри).

Слід зазначити, що характер формування структури та властивостей шкір обумовлений не лише особливостями їх структури до процесу дублення, а й її змінами у процесах дублення і додублювання, пов'язаними з розміром молекул та агрегатів дубильних речовин. Як свідчать отримані експериментальні дані, має місце кореляція між значеннями уявної питомої маси та пористості шкір різних методів дублення. Максимальна уявна питома маса та мінімальна пористість досягаються шкірами рослинного дублення у точці Н, а мінімальна уявна питома маса і максимальна пористість у цій точці спостерігаються у шкірах хромового та синтанового методів дублення. Деяко нижчу уявну питому масу та вищу пористість мають зразки у *точці О*, за винятком зразків рослинного методу дублення, для яких значення цих показників наближається до *точки П* з найнижчими показниками щільності та найвищими – пористості.

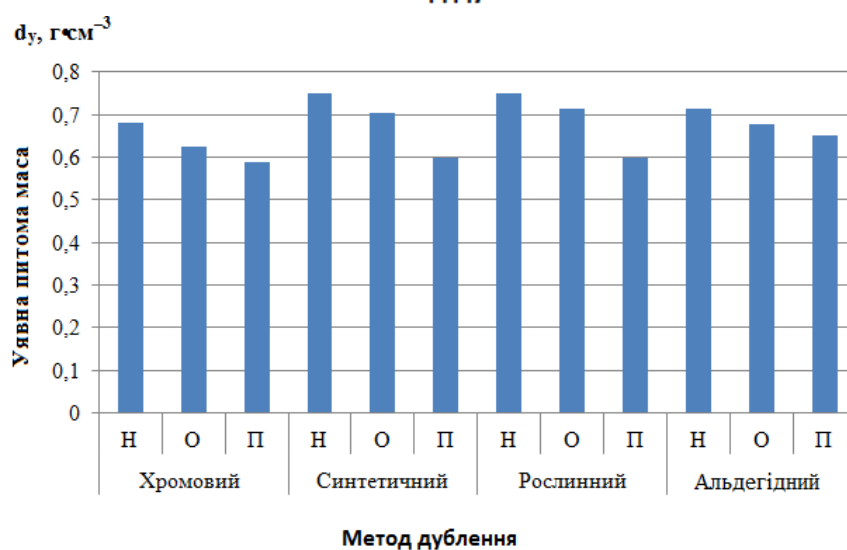
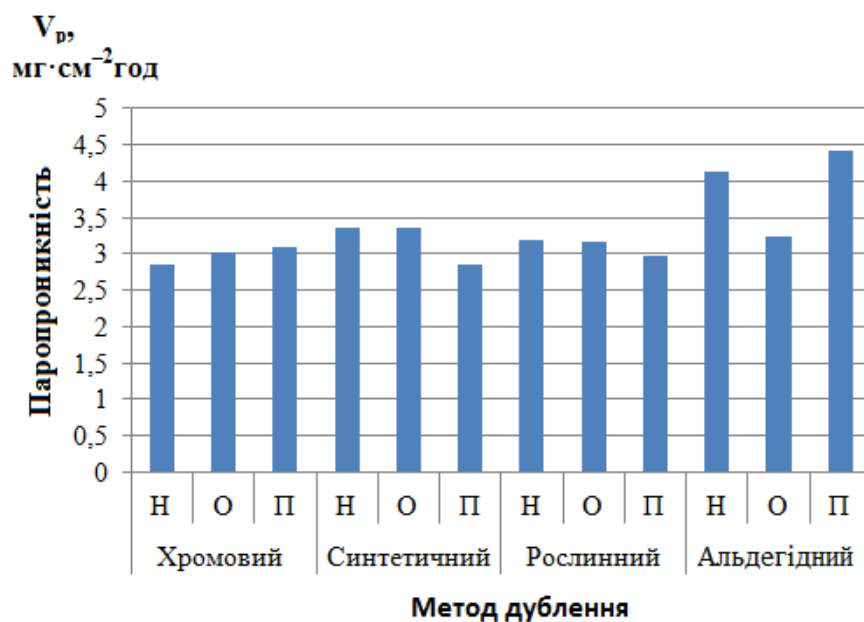
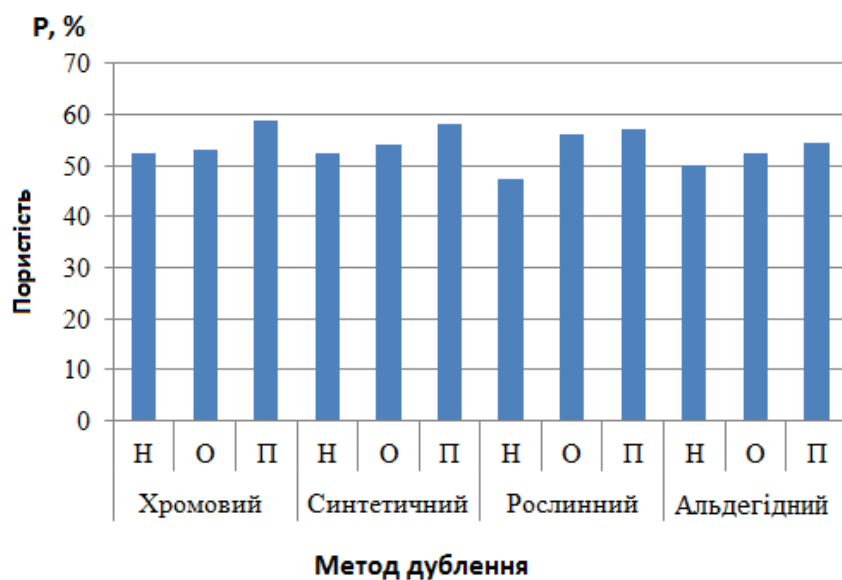


Рис. 5.11. Гігієнічні властивості шкір різних методів дублення

Щодо паропроникності, то максимальні значення цього показника мають шкіри альдегідного, мінімальні – хромового методу дублення у *точці Н*. Відсутність кореляції між паропроникністю і пористістю зразків обумовлена механізмом паропроникності, пов'язаним не лише з об'ємом пор, а й з гідрофільністю поверхні зразка та різним внеском пор в адсорбцію-десорбцію при транспортуванні води через зразок.

Слід зазначити, що за показником паропроникності зразки шкір синтанового і рослинного методів дублення займають проміжне положення. Паропроникність зразків шкір цих методів дублення характеризується практично однаковими значеннями показника. Максимальне значення має показник паропроникності шкір диальдегідного методу дублення у *точці П*.

Отже, паропроникність готових шкір різних методів дублення змінюється в діапазоні 2,85–4,4 мг / см² · год. При цьому слід врахувати, що під час додублювання відбувається додаткове формування структури шкіри, яке також впливає на їх функціонально-експлуатаційні властивості.

Результати дослідження теплофізичних властивостей шкір різних методів дублення у різних напрямках шкіри представлені на рис. 5.12, з якого видно, що зразки диальдегідного методу дублення характеризуються максимальним значенням теплового опору, але мінімальними значеннями коефіцієнтів теплового поглинання та теплопровідності.

Зразки шкір рослинного методу дублення відрізняються максимальним коефіцієнтом теплового поглинання при дещо вищому значенні коефіцієнта теплопровідності порівняно з шкірами альдегідного методу дублення.

Для шкір хромового дублення характерні мінімальні значення коефіцієнту теплопровідності та теплового опору у *точці П*.

Одержані результати можна пояснити різним вкладом дубленої колагенової матриці та об'єму пор в механізм передачі теплової енергії через зразок. Відмінність теплофізичних показників шкір з лицьового і бахтарм'яного боків обумовлені анізотропією геометрії пор.

На підставі викладеного можна констатувати, що найбільш оптимальним комплексом функціонально-експлуатаційних властивостей володіють шкіри альдегідного та хромового дублення. З урахуванням теплофізичних характеристик для виготовлення осінньо-весняного та зимового взуття більш доцільно використовувати шкіри альдегідного, а для літнього – хромового методу дублення.

Максимальне значення уявної питомої маси зразків рослинного методу дублення у *точці Н* обумовлено розмірами частинок танідів, які відкладаються, в основному, у крупних порах, тому при видаленні вологи ущільнюються мікрофібрилярні проміжки. Разом з тим, слід зазначити, що щільність структури зменшується від *точки Н* до *точки П* зі зменшенням кута нахилу пучків колагенових волокон. При цьому на відміну від танідів, альдегіди і хромові дубителі досягають мікрофібрилярного рівня [271], утворюючи просторову структуру. Отже, найбільш однорідна структура

шкіри за топографічними ділянками формується при використанні альдегідного дубителя.

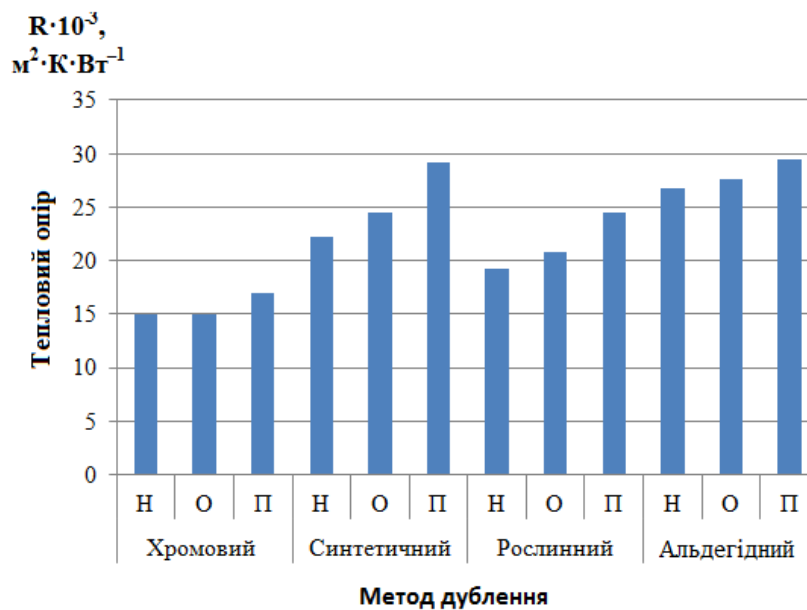
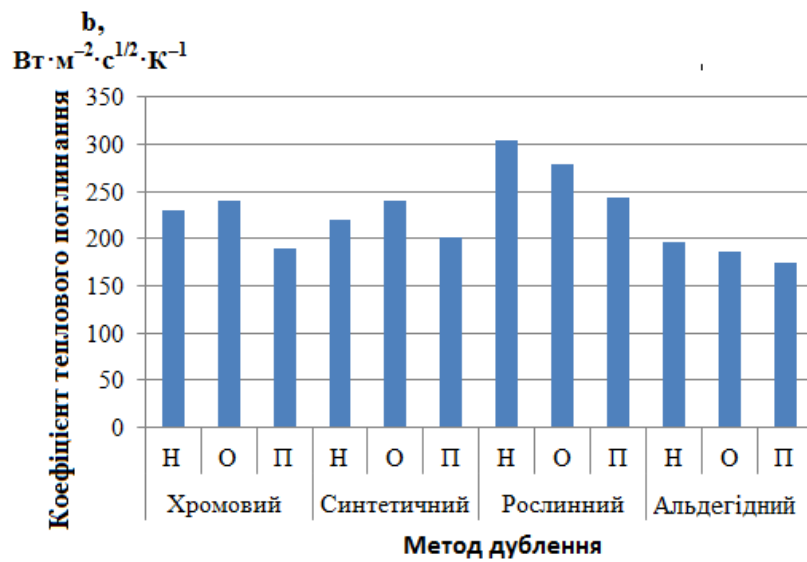
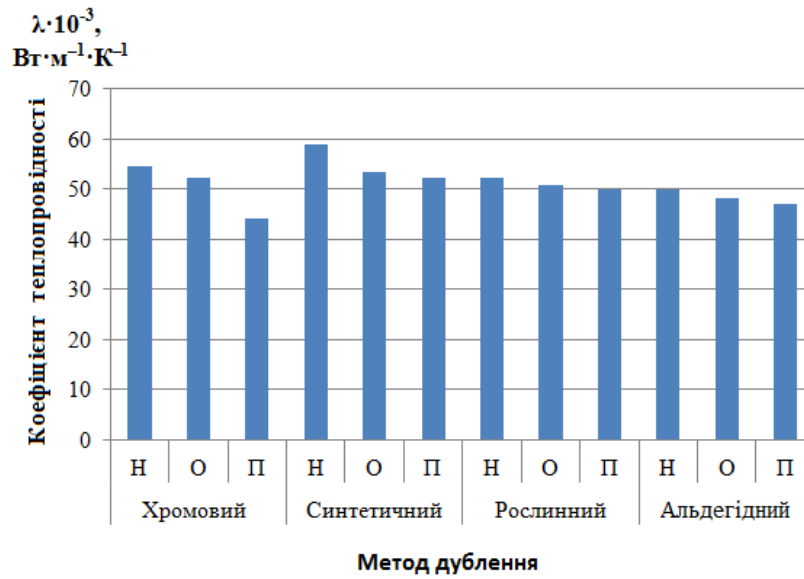


Рис. 5.12. Теплофізичні властивості шкіри різних методів дублення

5.2.2. Оцінювання теплофізичних властивостей шкір, одержаних за різних умов рідинного оздоблення

Вище було показано переваги шкір альдегідного та хромового дублення. Проте, до серйозних недоліків глутарового альдегіду, який використовується при альдегідному дубленні, належить як його небезпечність для людини і навколишнього середовища, оскільки він викликає отруєння при вдиханні і ковтанні, так і висока собівартість. Тому подальші дослідження проводили зі шкір хромового методу дублення.

Для визначення впливу на теплофізичні властивості шкір для верху взуття умов рідинного оздоблення, у роботі були використані: а) шкіряний напівфабрикат хромового дублення Вет блу, отриманий зі шкіри великої рогатої худоби (ялівка середня) в умовах Миколаївського шкіряного підприємства ТОВ «Томіг» з такими показниками: температура зварювання 123 °С, масова частка вологи 33,9 %, масова частка оксиду хрому (у перерахунку на абсолютно суху речовину) 5,8 %, середня товщина 2,2 мм; б) готова шкіра, одержана з цього напівфабрикату.

Для оброблення напівфабрикату Вет блу застосували стандартні водорозчинні хімічні матеріали промислового походження: карбонат натрію для нейтралізації; барвник органічний аніонний коричневий (фірма Барва, Україна) для фарбування; аніонний жирувальний матеріал OLEAL 145 (фірма CODYECOS.p.a, Іспанія) для емульсійного жирування; рослинний дубильний екстракт квебрахо «корона» (фірма SILVACHIMICA S.R.L., Італія) для додублювання; полімернісполуки – одержаний на базі ненасиченої малеїнової кислоти продукт РМА (фірма CODYECOS.p.a, Іспанія) для рідинного оздоблення.

Схему рідинного оздоблення Вет блу обрали за типовою методикою виробництва шкір хромового дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби: промивання → нейтралізація карбонатом натрію → промивання → фарбування аніонним коричневим Ж → жирування емульсією аніонного жиру → додублювання танідами квебрахо → промивання.

Оскільки температура зварювання вихідного напівфабрикату Вет блу становила 123 °С, додублювання сполуками хрому виключили. Варіанти оброблення дослідних груп відрізнялися від контрольної групи застосуванням полімерного матеріалу, витратою рослинного дубителя та барвника, а також температурним режимом. Так, якщо витрата танідів квебрахо у контрольній групі становила 4,0 % від маси струганого напівфабрикату, то в усіх дослідних групах вона була вдвічі меншою (2,0 %) за рахунок застосування полімеру. Витрата барвника у контрольній групі становила 2,0 %, а у дослідних групах варіювала від 1,0 до 2,0 %. Полімерний матеріал (продукт РМА) у кількості 1,0 та 6,0 % від маси струганого напівфабрикату (у перерахуванні на сухий залишок) вводили *на стадії фарбування* після нейтралізації та промивання лише дослідних зразків за

результатами попередніх досліджень, у яких 2,0 % різних полімерних матеріалів, у тому числі продукту РМА, використали на різних стадіях післядубильного оброблення [22].

Оброблення напівфабрикату Вет блу проводили при заданій температурі у лабораторних умовах у ємності 10 дм³ з вмонтованими полицями для перемішування при неперервному обертанні зі швидкістю 18-20 хв⁻¹ на установці кулькового двовалкового млина М-188-01.

Для оцінювання якості шкіри застосували традиційні, а також сучасні фізико-хімічні та фізико-механічні методи випробувань (sampling location (ISO 2417:2016), sample preparation and conditioning (ISO 2419:2012), strength of surface (ISO 3379:2015), strength and percentage extension (ISO 3376:2011), apparent density (ISO 2420:2002), measurement of thickness (ISO 2589:2016), determination of tear load (ISO 3377-1:2011), water vapour permeability (ISO 14268:2012)). Для виключення впливу топографічних ділянок шкіри на перебіг технологічних процесів та властивості дерми групи комплектували за методом асиметричної бахтарми [151] по три зразки у кожній групі. Похибка дослідів при визначенні фізико-механічних властивостей не перевищувала 5 %.

З метою оцінювання теплофізичних властивостей шкір, як і раніше, використали прилад Alambeta (фірма SENSORA, Чехія). При цьому визначали тепловий опір R, а також коефіцієнти теплопровідності λ і теплового поглинання b.

Електронно-мікроскопічні дослідження виконали на скануючому електронному мікроскопі TESCAN марки VEGA-3 (компанія VEGA, Чехія) при збільшенні 300 \times .

Всі випробування проводили у стандартних атмосферних умовах (температура 20 \pm 2 °С, відносна вологість 65 \pm 4 %), виконуючи по три паралельні дослідів, за кінцевий результат приймали середнє арифметичне значення. Для забезпечення достовірних, відтворених результатів виконали статистичну обробку одержаних експериментальних даних з використанням комп'ютерної техніки.

Оскільки основною метою проведення сучасного експерименту з позицій виробника продукції є розробка математичної моделі, яка адекватно описує процес і дозволяє у кінцевому результаті здійснювати його управління [309], застосували метод повного факторного експерименту (ПФЕ), що дозволило реалізувати всі можливі комбінації рівнів незалежних змінних, кожна з яких примусово варіює на двох рівнях [310]. При побудові графічних залежностей до уваги приймали лише ті з них, величина достовірності апроксимації яких була не менше 0,7500.

Для визначення оптимальних параметрів процесів рідинного оздоблення з усіх існуючих методів планування експерименту обрали поширений на практиці метод трифакторного експерименту, який дозволяє отримати об'єктивну у статистичному плані модель при незначній кількості дослідів та варіюванні факторів на двох рівнях [310].

За найбільш важливі фактори впливу обрали: x_1 – витрата

полімерного матеріалу (РМА), %; x_2 – витрата барвника аніонного коричневого (D), %; x_3 – температура полімерного оброблення (Т), год.

Інтервали варіювання та рівні факторів наведено у *табл. 5.9*. За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники шкіри, які найбільшою мірою характеризують ефективність процесу рідинного оздоблювання: тепловий опір з бахтарм'яної сторони (R), межу міцності при розтягу (σ_p) та пористість (П).

Таблиця 5.9

Інтервали варіювання та рівні факторів

Найменування фактору	Витрата полімеру, %	Витрата барвника, %	Температура полімерного оброблення, °С
Кодоване позначення	x_1	x_2	x_3
Нульовий рівень x_{i0}	3,0	1,5	40,0
Інтервал варіювання Δx_i	3,0	0,5	10,0
Нижній рівень x_i	1,0	1,0	30,0
Верхній рівень x_i	6,0	2,0	50,0

Матриця планування експерименту наведена у *табл. 5.10*.

Таблиця 5.10

Матриця планування процесів рідинного оздоблення

Група	Значення факторів у кодованих одиницях			Функції відгуку		
				Тепловий опір R, $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$	Межа міцності при розтягу σ_p , МПа	Пористість П, %
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	6,0	2,0	50	34,4	27,9	45,5
2	1,0	2,0	50	31,2	30,4	50,0
3	6,0	1,0	50	32,2	30,6	53,9
4	1,0	1,0	50	30,2	26,0	51,0
5	6,0	2,0	30	31,8	19,8	55,4
6	1,0	2,0	30	37,2	21,2	54,6
7	6,0	1,0	30	36,0	22,0	54,0
8	1,0	1,0	30	27,2	22,4	47,1

Слід зазначити, що ніяких відхилень під час рідинного оздоблення напівфабрикату дослідних груп не спостерігалось, одержані шкіри відрізнялись м'якістю, наповненістю, чистою, рівномірно забарвленою лицьовою та бахтарм'яною поверхнею.

Після сушіння та витягування зразки шкіри піддавали фізико-механічним випробуванням та мікроскопічному аналізу.

Після оброблення експериментальних даних одержали математичні моделі у вигляді рівнянь регресії 5.5-5.7, які описують залежності

найбільш вагомих показників шкіри від витрати застосованих хімічних реагентів і температури оброблення:

– **Тепловий опір:**

$$\hat{Y}_{u_1} = 32,51 + 1,07X_1 + 1,12X_2 - 0,52X_3 - 1,62X_1X_2 - 0,33X_2X_3 + 1,93X_1X_2X_3 \quad (5.5)$$

– **Межа міцності під час розтягування:**

$$\hat{Y}_{u_2} = 25,06 - 0,25X_2 + 3,65X_3 - 1,02X_1X_2 + 0,45X_1X_3 + 0,66X_2X_3 - 0,74X_1X_2X_3 \quad (5.6)$$

– **Пористість:**

$$\hat{Y}_{u_3} = 51,44 + 0,76X_1 - 1,34X_3 - 1,69X_1X_2 - 1,16X_1X_3 - 2,29X_2X_3 \quad (5.7)$$

З рівняння 5.5 випливає, що для показника *теплого опору* з усіх окремих факторів найбільш вагомими є витрата полімеру та витрата барвника, з підвищенням яких цей показник зростає. Температурний режим має меншу вагомість та від'ємну спрямованість. На відміну від парної взаємодії факторів першого порядку (X_1X_2 і особливо X_2X_3) парна взаємодія факторів другого порядку ($X_1X_2X_3$) більш ефективна, оскільки відповідає члену поліному з більшим коефіцієнтом зі знаком «+».

Для показника *межа міцності при розтягу* (рівняння 5.6) значущими факторами є витрата барвника і температура оброблення, при цьому вектор їх спрямованості протилежний: з підвищенням витрати барвника міцність шкір зменшується, з підвищенням температури зростає, при цьому температурний фактор є більш вагомим. З парної взаємодії найбільш значущою є пара X_1X_2 , ефект дії якої, як і для триади $X_1X_2X_3$, на відміну від пар X_1X_3 та X_2X_3 , виявляється у погіршенні показника міцності шкіри.

Виходячи з рівняння 5.7, *пористість* шкіри визначається, насамперед, температурою полімерного оброблення, з підвищенням якої даний показник зменшується. Витрата барвника є менш вагомим чинником і негативно впливає на пористість зразків; витрата полімеру незначуща. Дія всіх трьох пар, особливо X_2X_3 , спрямована на зменшення цього показника.

При порівнянні показників теплового опору шкіри у різних діапазонах температури виявлено (рис. 5.13), що *при температурі 30 °C* більший тепловий опір спостерігається при більш високій витраті полімеру (6,0 %), особливо при високій витраті барвника (2,0 %) – $37,3 \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$; за низької витрати полімеру та барвника (1,0 %) цей показник знижується до $30,2 \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$, тобто на 18,2 %.

Після полімерного оброблення *при температурі 50 °C*, високій витраті полімеру (6,0 %) та різній (1,0 % або 2,0 %) витраті барвника більший тепловий опір має місце при більш високій витраті барвника. Така ж тенденція залишається при зменшенні витрати полімеру до 1,0 %.

Аналізуючи отримані результати, можна констатувати підвищення здатності одержаних шкір захищати ноги від впливу низької температури у разі:

- застосування полімерних сполук (крім дослідної групи 8);
- зменшення витрати танідів на 50 % (групи 1-8);

– зниження температури полімерної обробки у дослідних групах до 30 °С; низької витрати полімеру та високої витрати барвника (*група 6*), або, навпаки, високої витрати полімеру та низької – барвника (*група 7*).

Здатність захищати ноги від перегріву, яка є характеристикою літнього взуття, виявлена у разі низької витрати всіх реагентів – полімерних матеріалів, барвника і танідів, особливо за низької температури полімерного оброблення (30 °С, *група 8*).

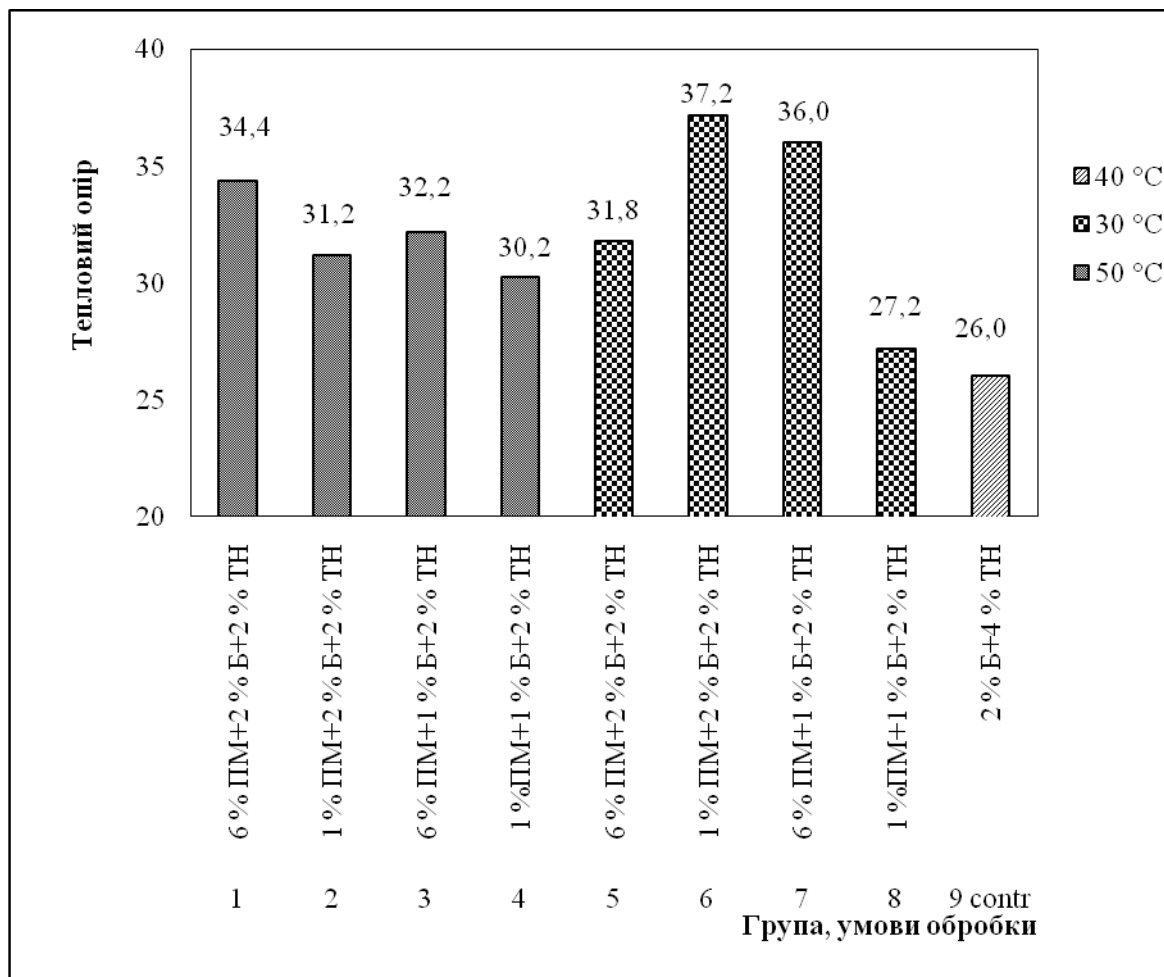


Рис. 5.13. Оцінювання теплофізичних властивостей шкір, отриманих за різних умов рідинного оздоблення

Для більш повного оцінювання якості одержаних шкір додатково визначили ще декілька показників їх якості: міцність лицьового шару, відносне видовження при напруженні 10 МПа, паропроникність, умовну щільність, коефіцієнт теплового поглинання. Як видно з даних *табл. 5.11*, шкіри дослідних груп у більшості випадків не поступаються контрольним (*група 9к*).

На мікрофотографіях поперечних зрізів дослідних шкір (рис. 5.15) спостерігається більш упорядкована структура (більш рівномірно розділені пучки колагенових волокон та розташовані міжпучкові проміжки у дермі) у разі проведення полімерного оброблення при більш високій температурі

(для порівняння наведено мікрофотографії зразків груп 4 та 8).

Проведені мікроскопічні та фізико-механічні дослідження вказують на те, що використання полімерних сполук перед фарбуванням сприяє формуванню структури натуральних шкір для верху взуття, і, як наслідок, покращенню низки їх функціонально-експлуатаційних властивостей.

Таблиця 5.11

Фізико-механічні властивості шкір зі шкур ВРХ

Показник	Група								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9к
Межа міцності при розтягу, МПа	27,9	30,4	30,6	26,0	19,8	21,2	22,0	22,4	26,6
Міцність лицьового шару, МПа	21,7	27,7	23,1	19,9	13,4	15,9	13,7	14,8	16,2
Відносне видовження при напруженні 10 МПа, %	38,5	38,0	31,0	33,5	42,0	41,5	40,0	42,0	41,5
Паропроникність, %	92,5	73,9	87,1	72,3	94,2	88,3	85,2	78,5	69,5
Умовна щільність, г/см ³	0,52	0,55	0,59	0,54	0,52	0,57	0,56	0,57	0,59
Пористість, %	45,5	50,0	53,9	51,0	55,4	54,6	54,0	47,1	42,1
Тепловий опір, 10 ⁻³ м ² ·К·Вт ⁻¹ : – з лицьової сторони	34,7	32,8	31,4	30,5	32,0	36,2	37,3	27,3	26,3
– з бахтарм'яної сторони	34,4	31,2	32,2	30,2	31,8	37,2	36,0	27,2	26,0
Теплове поглинання, Вт·м ² ·с ^{1/2} ·К ⁻¹ : – з лицьової сторони	147	204	216	236	232	157	165	266	263
– з бахтарм'яної сторони	121	179	189	229	204	126	136	234	254

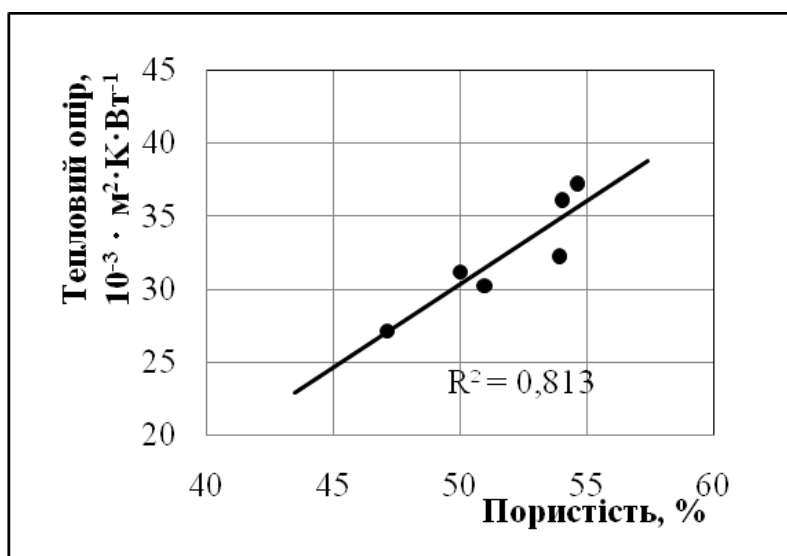
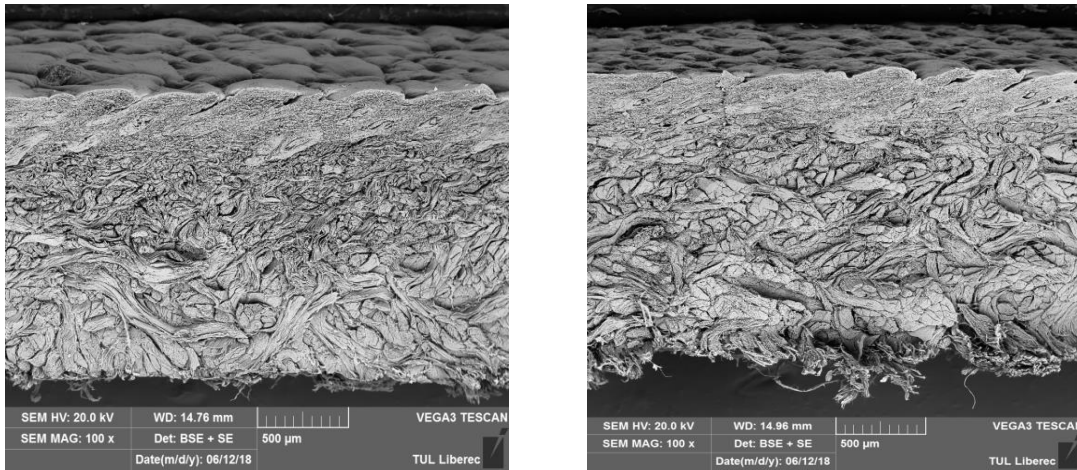


Рис. 5.14. Взаємозв'язок показників пористості та теплового опору



a

b

Рис. 5.15. Електронно-мікроскопічне зображення поперечних зрізівзразків шкір: *a* – група 4; *b* – група 8

У всіх дослідних груп зростають: пористість у 1,1–1,3 рази, паропроникність у 1,1–1,4 рази, тепловий опір з лицьової та бахтарм'яної сторін у 1,05–1,4 рази. Теплове поглинання шкір з лицьової сторони для груп 1–7, навпаки, зменшується у 1,1–1,9 рази, а з бахтарм'яної сторони– у 1,1–2,1 рази для всіх груп.

Найбільш раціональний варіант оброблення встановлено на підставі розрахунку узагальненої цільової функції [35] з урахуванням таких важливих показників шкір як межа міцності при розтягу, пористість, паропроникність, тепловий опір (як з лицьової, так і з бахтарм'яної сторони). Найменше (тобто оптимальне) значення узагальненої цільової функції встановлено у дослідних групах 3 та 8 ($Y_{заг,r} = 0,043/0,046$ та $Y_{заг,r} = 0,046/0,047$ відповідно; для порівняння у контрольній групі 9к $Y_{заг,r} = 0,051/0,051$).

Таким чином, за комплексом найбільш важливих показників, які характеризують фізико-механічні, гігієнічні та теплозахисні властивості, найкращими є натуральні шкіри зі шкур ВРХ, рідинне оздоблення яких проведене за таких умов:– *варіант 1*: оброблювання полімерною сполукою на базі малеїнової кислоти (продукт РМА) при витраті 6,0 % при температурі 50 °С після нейтралізації перед фарбуванням; фарбування барвником аніонним коричневим при витраті 1,0 %;

– *варіант 2*: оброблювання полімерною сполукою (продукт РМА) при витраті 1,0 % при температурі 30 °С після нейтралізації перед фарбуванням; фарбування барвником аніонним коричневим при витраті 1,0 %.

Шкіряи, оброблені за *варіантом 1*, рекомендується використовувати для виготовлення верху осінньо-весняного та зимового взуття, оскільки після такого рідинного оздоблення тепловий опір шкіри підвищується у 1,2 рази порівняно з відомою технологією.

**Визначення раціонального варіанту оброблення шкір
за узагальненою цільовою функцією**

Спосіб вимірювання теплового опору	Узагальнена цільова функція $Y_{заг}$ для груп								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9к
– з лицьової сторони	0,121	0,053	0,043	0,050	0,053	0,061	0,063	0,046	0,051
– з бахтарм. сторони	0,120	0,050	0,046	0,050	0,053	0,063	0,060	0,047	0,051

Шкіри, оброблені за *варіантом 2*, рекомендується використовувати для виготовлення верху *літнього взуття*, оскільки після такого рідинного оздоблення покращуються паропроникність і пористість шкіри, у той час як показник її теплового поглинання не гірше контрольного.

Висновки

Здатності натуральних шкір, виготовлених за різних умов, забезпечити функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття людей похилого віку можливо оцінити за показниками фізико-механічних, теплофізичних, гігієнічних і технологічних властивостей.

З урахуванням цього досліджено вплив умов виготовлення натуральних шкір для верху взуття на їх технологічні (рівномірність розподілу показників фізико-механічних властивостей у різних напрямках шкір та формостійкість), фізико-механічні та теплофізичні властивості.

При дослідженні взаємозв'язку умов одержання шкір з технологічними *властивостями*, які можна прогнозувати за рівномірністю розподілу у різних напрямках шкіри її основних фізико-механічних показників, встановлено, що у порівнянні з відомою технологією:

– *розроблена технологія рідинного оздоблення* з використанням обраних жирувальних, синтетичного нейтралізуючого та полімерного наповнювального матеріалів у рідинному оздобленні шкіри для верху взуття покращує технологічну властивість шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини, оскільки підвищує рівномірність розподілу відразу чотирьох показників: міцності шкіри в цілому σ_p на 78,3 %, міцності лицьового шару σ_n на 58,5 %, подовження під час напруження 10 МПа на 28,0 %, подовження під час розривання на 2,4 %;

– *розроблена уніфікована технологія Краст*, що передбачає використання полімерних сполук – похідних ненасичених карбонових кислот на стадії дублення та рідинного оздоблення, сприяє підвищенню рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри трьох фізико-механічних показників: границі міцності під час розтягування σ_p на 14,5 %; напруження під час появи тріщин лицьового шару σ_n на 14,8 %; подовження під час напруження 10 МПа на 23,6 %.

Здатність до утворення та збереження форми взуття закладається під

час формування структури ще на стадії виготовлення шкіри. Оскільки найбільш відповідальним процесом за формування структури дерми є процес дублення, проаналізовано *формостійкість* шкір різних методів дублення – хромового, рослинного, синтанового, альдегідного. Встановлено, що найвищий показник формостійкості (92 %) демонструють шкіри хромового дублення, шкіри інших методів виявляють нижчу, хоча й достатньо високу формостійкість (на рівні 82–89 %). Висока формостійкість шкір для верху взуття різних методів дублення досягається за умов волого-теплого оброблення: при зволоженні перед технологічною операцією формування не менше, ніж на 5 %, і температурі теплової фіксації не більшої за 80 °С. Встановлено покращення на 7 % показника формостійкості натуральної шкіри, виготовленої за новою технологією рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини з використанням сучасних ефективних жирувальних та полімерних матеріалів у порівнянні з контрольними шкірами.

Оскільки в уніфікованій технології виробництва Красту, крім процесу дублення важливе місце надається процесам *рідинного оздоблення*, які додатково формують структуру дерми при виготовленні шкіри, досліджено процес формування заготовки взуття з цього матеріалу, виготовленого за згаданою технологією із шкур ВРХ. З використанням методу математичного планування експерименту зразки піддавали формуванню та формофіксації в умовах, які моделювали реальний технологічний процес складання взуття. В результаті встановили раціональні параметри формування заготовки верху взуття з Красту, одержаного за уніфікованою технологією: відносна вологість матеріалу заготовки – 16 %; температура теплового впливу – 60 °С; тривалість теплового впливу – 4 хв.

Визначено вплив умов виготовлення на фізико-механічні, гігієнічні та теплофізичні властивості шкір:

– альдегідний метод дублення забезпечує формування однорідної пористої структури шкіри на різних топографічних ділянках з гарним комплексом теплофізичних властивостей; хромовий метод забезпечує формування шкіри із задовільними теплофізичними, але гарними фізико-механічними властивостями. Тому шкіри альдегідного методу дублення рекомендовано використовувати для *осінньо-весняного та зимового*, а хромового методу – для *літнього взуття*;

– рідинне оздоблення, яке передбачає полімерне оброблення після нейтралізації при витраті полімеру 1,0 % і температурі 30 °С, покращує показники паропроникності та пористості шкір, що дає змогу рекомендувати такі умови виготовлення шкір для *літнього взуття*, при витраті полімеру 6,0 % і температурі 50 °С збільшує тепловий опір шкір у 1,2 рази, тому такі умови виготовлення шкір рекомендовано для *зимового взуття*.

Оцінено здатність шкіри хромового дублення для верху взуття,

виготовленої з козлини за певних умов рідинного оздоблення, відповідати функціонально-експлуатаційним вимогам до взуття людей похилого віку: приймати задану форму під час формування взуття, зберігати її при експлуатації, приформовуватися до стопи та забезпечувати тепловий комфорт. Встановлено покращення показників дослідних зразків шкіри у порівнянні з показниками зразків контрольної групи: так, подовження під час напруження 10 МПа підвищується на 5 %, залишкове подовження при напруженні 10 МПа – на 3,7 %, пластичність – на 7,9 %, формостійкість – на 7 %, паропроникність – на $0,22 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{год}$, пористість – на 3,5 %, коефіцієнт теплового опору – на $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$, коефіцієнт теплопровідності – на $10 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

6. РОЗРОБКА ВЗУТТЯ ТА ВЗУТТЄВИХ ВИРОБІВ ДЛЯ ЛЮДЕЙ ПОХИЛОГО ВІКУ З ВИГОТОВЛЕНИХ ЗА НОВИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ ШКІР

За останні 50 років процес старіння нації у світовому масштабі розвивається із великою швидкістю. За даними Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСД) Україна має найнижчі показники тривалості життя у порівнянні із європейськими країнами і входить до 30 «найстаріших» країн світу. У 2007 році частка людей пенсійного віку досягла 23,9 % (понад 11 млн осіб), за рейтингом старіння (часткою населення старше 65 років) Україна займала 11 місце у світі, а у 2025-му переміститься на 9-те місце. Згідно з національним демографічним прогнозом на період до 2025 року частка осіб віком від 60 років становитиме 25 %, а у 2030 році – понад 26 % [311].

Інтерес до вивчення проблем, пов'язаних зі стопами літніх людей, обумовлений поширенням патологічних змін стопи серед дорослого населення, що призводить до розвитку синдрому вікової стопи, який можна визначити як комплекс анатомо-функціональних порушень. Вікові зміни стоп розвиваються внаслідок порушення нервової системи та кровообігу нижніх кінцівок і можуть ускладнюватись атеросклерозом, ураженням артерій, вен та нервів при синдромі діабетичної стопи. Тому при розробленні конструкції взуття для літніх людей необхідно забезпечити його зручність при експлуатації з метою полегшення відчуття синдрому вікової стопи. Внутрішня форма взуття повинна не заважати природній формі стопи та її правильному функціонуванню, відповідати потребам організму людини без погіршення водного і теплового балансу.

6.1. Розроблення конструкції та удосконалення технології виготовлення взуття для людей похилого віку

До взуття, призначеного для людей похилого віку, повинні висуватися певні вимоги, обумовлені тим, що з віком людям стає важче рухатися, нахилитися, згинатися. Іноді порушується координація внаслідок прийому медичних препаратів. Час від часу це може викликати проблеми з одяганням взуття. Тому не всі зміни біомеханічних показників руху стопи слід вважати її патологією.

На жаль, без комплексного підходу біологічної суті цієї проблеми та з'ясування причин вікових змін у стопі неможливо створити повноцінне взуття за рахунок наближення розмірів стопи до реальних. Призначення такого взуття полягає не тільки в полегшенні стану людини, а й у зручності експлуатації кожного дня [312]. Взуття має забезпечувати збереження природної форми стопи, її правильне функціонування, а також відповідний потребам організму людини похилого віку водний і тепловий баланс.

Оскільки з віком фізіологія людини набуває небажаних змін, які виявляються у погіршенні кровообігу і теплообміну, зменшенні секреції потових залоз, розроблення та підбір матеріалів для виготовлення взуття для людей похилого віку необхідно виконувати з урахуванням цих симптомів [312-314]. Крім того, не слід забувати, що понад 50 % уражень стоп у літніх людей спричиняється травмуванням через взуття [315]. Втрата м'язової маси і тонусу сухожиль з віком призводить до сплюснення склепіння стопи та зменшення її гнучкості, а структура старіючої шкіри пошкоджується і стає більш схильною до різних видів травм та інфекцій. Таким чином, взуття для даної вікової групи повинне бути зручним та комфортним і цього можна досягти не тільки розробленням раціональної внутрішньої форми та конструкції взуття [316-317], а усвідомленим пошуком матеріалів, які б забезпечували функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття для людей похилого віку.

Враховуючи вікові зміни споживачів, взуття для людей похилого віку повинно забезпечувати тепловий комфорт, що можливо за рахунок використання матеріалів з покращеними теплофізичними та гігієнічними властивостями. Відповідні показники пластичності, формостійкості, гігієнічності та теплового опору матеріалу формують забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до зазначеного взуття.

У відповідності до ДСТУ 26167:2009 (Взуття повсякденне. Загальні технічні умови) зовнішні деталі взуття для людей похилого віку виготовляють зі шкір для верху взуття за нормативною документацією, що частково задовольняє вимоги літніх людей (*див. розділ 1*). Для більш повного визначення потреб людей похилого віку проведено експертне опитування фахівців та споживачів даної вікової категорії й встановлено ті вагомні фактори, які забезпечують функціонально-експлуатаційні вимоги до даного виду взуття (*Додаток В, Г, Д, Е*).

Для визначення експертами-фахівцями факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку залучили 10 експертів-фахівців, які добре зорієнтовані та компетентні у поставленому питанні. При опитуванні кожному з них запропонували заповнити анкету, у якій були вказані фактори, їх розмірність та передбачувані інтервали варіювання факторів. Потім кожний експерт призначав місце кожному фактору, а також доповнював анкету іншими, не включеними до розгляду факторами. Даний метод експертного опитування застосовується у тих випадках, коли необхідно вибрати найбільш вагомні показники з великої кількості факторів.

Для роботи вибрали вісім факторів ($k = 8$), які необхідно було проранжувати (*табл. 6.1*) на підставі визначення ступеня їх впливу на вибір взуття для людей похилого віку:

X1 – матеріал верху взуття: натуральна шкіра, текстильні матеріали, штучна шкіра, комбінація матеріалів;

X2 – колір взуття: білі або пастельні кольори, яскраві кольори, чорні або коричневі кольори, поєднання різних кольорів;

X3 – спосіб кріплення взуття на носі: шнурівка, стрічка «велькро», гумка (еластична тасьма), комбінація декількох способів;

X4 – оригінальність (декоративне оздоблення): декоративні або ажурні строчки, накладні деталі на підйомі, пряжки, банти, комбінація;

X5 – матеріал підошви: гнучка, легка, довготривалого зносу, комбінація;

X6 – конструкція підошви: протекторна (товста підошва з глибоко рифленою ходовою поверхнею, що нагадує протектори автошини); профільована (типу формованої підошви, яка на різних ділянках має різну товщину); рифлена (підошва, ходова поверхня якої представлена глибокими борознами різної конфігурації); танкетка (підошва, яка поєднує у собі функцію каблука та підошви); платформа (є рівною підошвою, без підйому); плоска (підошва, яка має однакові по всій площині форму і товщину не більше 10 мм); монолітна (підошва, яка формована суцільно з каблуком); напівмонолітна підошва (формована підошва без каблука);

X7 – конструкція взуття: з суцільними деталями, з відрізними деталями;

X8 – висота каблука: середній, низький.

Таблиця 6.1

Матриця рангів факторів за анкетними даними експертів-фахівців

Шифр експерта	Фактори (k = 8)								$\sum_{i=1}^k R_{ij}$	T_i
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8		
1	2	8	3	7	4	6	1	5	36	0
2	1	4	2	8	5	6	3	7	36	0
3	3	7	1	8	5	6	2	4	36	0
4	2	3	1	8	6	7	4	5	36	0
5	4	8	6	7	1	2	5	3	36	0
6	1	4	3	8	6	7	2	5	36	0
7	4	3	2	8	5	7	1	6	36	0
8	3	7	4	8	2	5	6	1	36	0
9	3	4	1	8	6	5	2	7	36	0
10	4	3	2	8	6	7	1	5	36	0
S_i	27	51	25	78	46	58	27	48	360	–
Δ_i	-18	6	-20	33	1	13	-18	3	–	–
$(\Delta_i)^2$	324	36	400	1089	1	169	324	9	2352	–

Методика обробки результатів експертного опитування фахівців-експертів предсталена в додатку В.

Після підтвердження узгодженості думок усіх експертів побудована діаграму рангів (рис. 6.1) з урахуванням коефіцієнту вагомості кожного фактора.

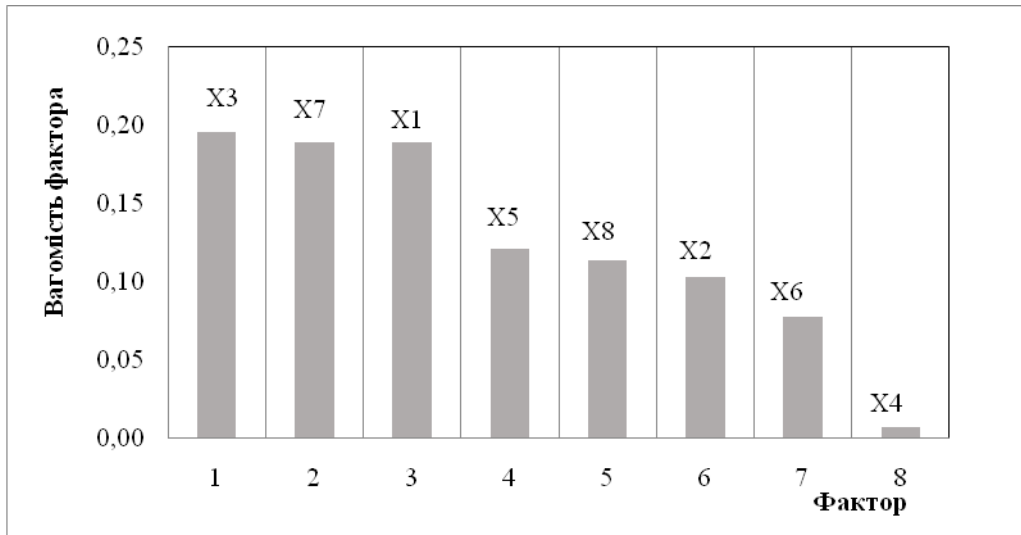


Рис.6.1. Діаграма рангів факторів, що на думку експертів-фахівців впливають на вибір взуття для людей похилого віку: X3 – спосіб кріплення взуття на нозі; X7 – конструкція взуття; X1 – матеріал верху взуття; X5 – матеріал підошви; X8 – висота каблука; X2 – колір взуття; X6 – конструкція підошви; X4 – оригінальність

Таким чином, аналіз результатів опитування експертів-фахівців показав, що найбільш значущими факторами при виборі взуття для людей похилого віку є: X3 – спосіб кріплення взуття на нозі, X7 – конструкція взуття, а також X1 – матеріал верху взуття. Зазначені фактори необхідно враховувати при проектуванні раціонального взуття для людей похилого віку.

Для визначення експертами-споживачами факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку проводилось анкетування за вищезгаданою методикою (Додаток Є), але вже із залученням експертів-потенційних споживачів. Було обрано 10 споживачів, які підходять під зазначений вік: люди похилого віку від 60 до 75 років, які не раз мали проблему при виборі чергової пари взуття, та які, як ніхто інший, добре розуміють дану проблему. Кожному з них при опитуванні запропонували заповнити анкету, у якій зазначено фактори, їх розмірність та передбачувані інтервали варіювання факторів. Далі кожна людина-експерт визначила місце кожного фактора, а за бажанням доповнила анкету іншими, не включеними до розгляду факторами.

Матриця рангів вибраних експертами-споживачами факторів наведена у *табл. 6.1*.

Після підтвердження узгодженості думок усіх експертів побудована діаграму рангів (*рис. 6.2*) з урахуванням коефіцієнту вагомості кожного фактора.

Таким чином, аналіз результатів опитування експертів-споживачів показав, що найбільшим чином впливають на вибір взуття для людей похилого віку, є: X1 – матеріал верху взуття; X8 – висота каблука; X7 – конструкція взуття. Цей месидж слід враховувати при проектуванні раціонального взуття для людей похилого віку.

Таблиця 6.2

Матриця рангів факторів за анкетними даними експертів-споживачів

Шифр експерта	Фактори (k=8)								$\sum_{i=1}^k R_{ij}$	T_i
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈		
1	1	7	2	8	6	5	3	4	36	0
2	2	6	3	8	5	4	1	7	36	0
3	1	8	4	5	7	6	3	2	36	0
4	1	7	4	8	2	3	5	6	36	0
5	1	5	7	8	4	3	6	2	36	0
6	2	3	4	8	7	6	5	1	36	0
7	1	4	5	8	6	3	7	2	36	0
8	1	8	4	7	6	3	5	2	36	0
9	4	1	5	8	7	6	2	3	36	0
10	5	7	2	8	6	4	1	3	36	0
S _i	19	56	40	76	56	43	38	32	360	-
Δ _i	-26	11	-5	31	11	-2	-7	-13	-	-
(Δ _i) ²	676	121	25	961	121	4	49	169	2126	-

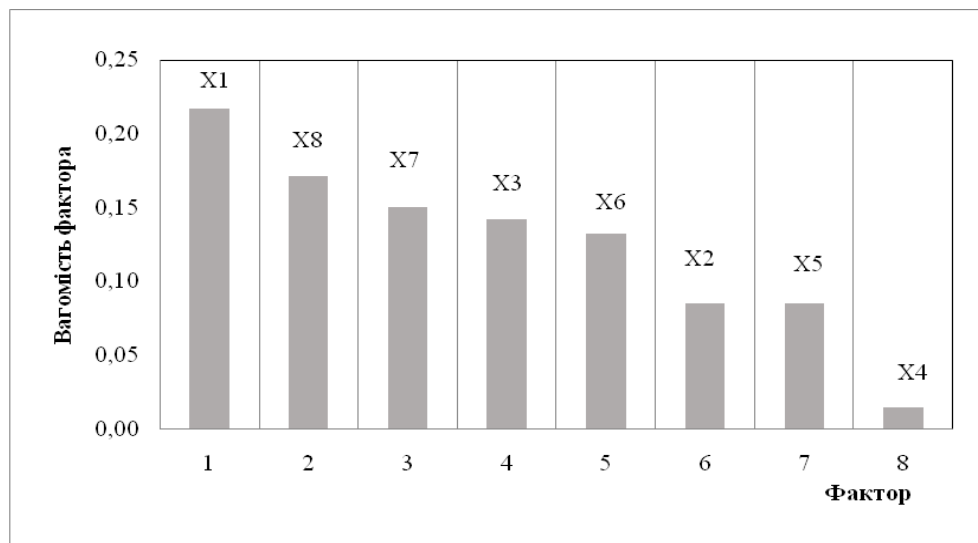


Рис. 6.2. Діаграма рангів факторів, що на думку експертів-споживачів впливають на вибір взуття для людей похилого віку: X1 – матеріал верху взуття; X8 – висота каблука; X7 – конструкція взуття; X3 – спосіб кріплення взуття на носі; X6 – конструкція підошви; X2 – колір взуття; X5 – матеріал підошви; X4 – оригінальність

За допомогою порівняного аналізу результатів експертного опитування двох груп споживачів: експертів-фахівців та експертів визначили вагомі фактори, на які потрібно звернути увагу. При порівнянні

досліджуваних факторів виявлено (рис. 6.3), що за узгодженості думок фахівців та споживачів при кількості факторів $k = 8$ найбільш вагомими ($j_i > 0,125$) є такі чинники: X1 - матеріал верху; X3 - спосіб кріплення на нозі; X7 - конструкція взуття. Отже, за результатами експертного опитування фахівців та споживачів встановлено, що при розробленні раціонального взуття для людей похилого віку необхідно враховувати не тільки конструкцію взуття та спосіб його кріплення на нозі, а й якісні матеріали, які б забезпечували комфортне відчуття при експлуатації цього взуття.

Крім раціональної конструкції, невід'ємною умовою придатності взуття для комфортного споживання є обґрунтований вибір матеріалів. Особливо це стосується матеріалів для деталей верху, оскільки вони мають бути водночас міцними, формостійкими та гігієнічними.

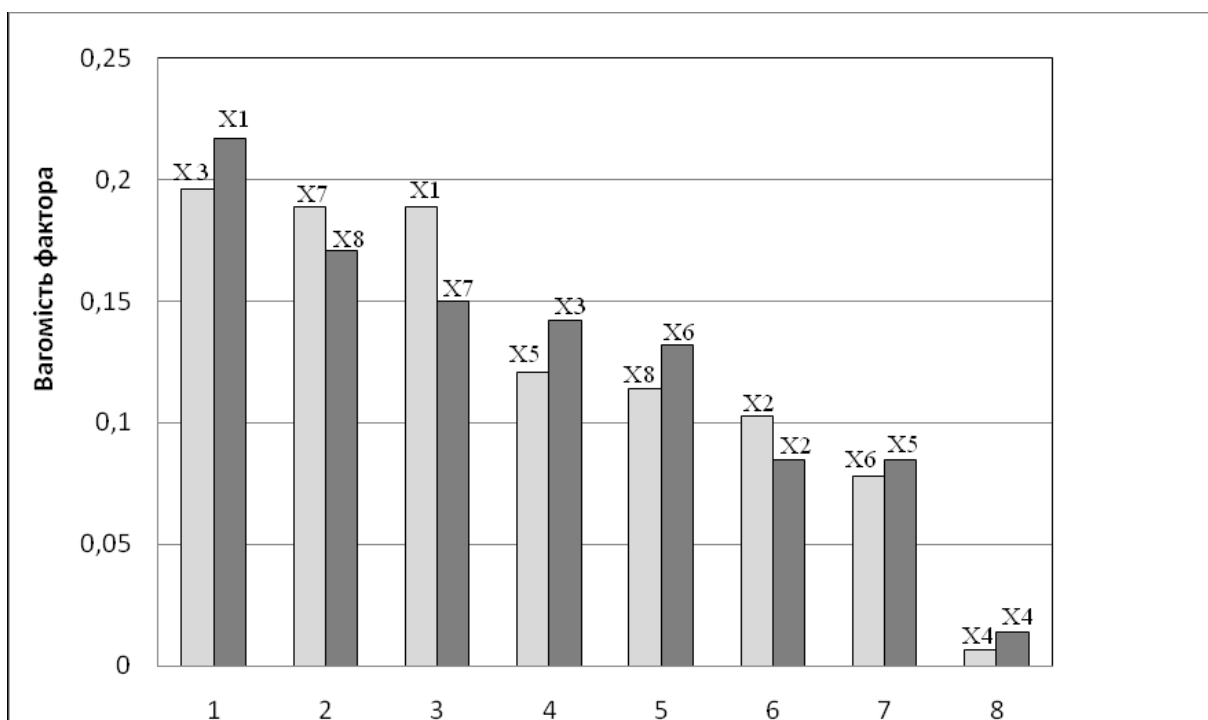


Рис. 6.3. Результати експертного оцінювання факторів, які необхідно враховувати при розробленні взуття для людей похилого віку: X1 - матеріал верху взуття; X2 - кольорова гама взуття; X3 - спосіб кріплення взуття на нозі; X4 - оригінальність моделі; X5 - матеріал підшви; X6 - конструкція підшви; X8 - висота каблука; X7 - конструкція взуття (світло-сірий колір – експерти-фахівці, темно-сірий – експерти-споживачі)

Враховуючи показники якості взуття та функціонально-експлуатаційні вимоги [29,125,139-140] до взуття для людей похилого віку, які описуються показниками надійності, ергономічності та естетичності, до показників ергономічності були віднесені ті, що характеризують повітро-, волого- і теплообмін між внутрішньо-взуттєвим простором та

оточуючим середовищем, а також жорсткість матеріалів. До показників надійності віднесли стійкість матеріалу взуття до фізико-механічних впливів та мінімальну масу. За показниками ергономічності та надійності була складена анкета для опитування респондентів, її приклади наведено у табл. 6.3 і Додатку Е.

Таблиця 6.3

Анкета експерта щодо ранжування показників якості матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку

Позначка	Показники якості матеріалів та їх розмірність	Рангова оцінка
<i>Ергономічні показники</i>		
X1	Паропроникність, мг/см ² ·год	4
X2	Гігроскопічність, %	2
X3	Водопроникність у динамічних умовах, хв	3
X4	Жорсткість, сН	5
<i>Показники надійності</i>		
X5	Межа міцності при розтягу, МПа, не менше	6
X6	Видовження при напруженні 10 МПа, не менше	7
X7	Видовження при розриві, %	8
X8	Стійкість покриття до багаторазового згину, мегацикли	1
X9	Опір роздиранню, Н/мм	9

З урахування викладеного, за участю автора розроблено технології виробництва натуральних шкір з покращеними фізико-механічними, гігієнічними, теплофізичними та технологічними властивостями, які забезпечують функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття людей похилого віку за рахунок використання нових жирувальних, синтетичних та полімерних матеріалів на стадії рідинного оздоблення.

Покращити показники функціонально-експлуатаційних вимог до взуття для людей похилого віку можна шляхом обґрунтованого використання у рідинних процесах виробництва натуральних шкір сучасних ефективних матеріалів для жирування, нейтралізації та долдублювання-наповнювання (див. розділ 3).

Відповідність зразків шкіри, виготовленої за різних умов рідинного оздоблення, функціонально-експлуатаційним вимогам до взуття для людей похилого віку виявляли після кондиціювання зразків з дотриманням стандарту [306] за комплексом фізико-механічних, теплофізичних та гігієнічних властивостей: пружно-пластичні та деформаційні властивості шкір визначали на розривній машині РТ-250М за методикою [305]; теплофізичні властивості – на приладі Alambeta фірми SENSORA (Чехія) [165]; паропроникність – за стандартом [32], пористість – за методикою [305].

Достовірність результатів експерименту оцінювали за допомогою математичної статистики на підставі аналізу середнього квадратичного

відхилення σ , коефіцієнта варіації V і точності випробування δ , що відображає близькість результатів дослідження.

За результатами експериментальних досліджень (табл. 6.4) була оцінена здатність хромової шкіри для верху взуття з козлини, виготовленої за різних умов рідинного оздоблення, приймати задану форму під час формування взуття, зберігати її при експлуатації, приформовуватися до стопи та забезпечувати тепловий комфорт. Встановлено покращення показників дослідних зразків у порівнянні з показниками контрольної групи: так, подовження під час напруження 10 МПа підвищується на 5 %, залишкове подовження при напруженні 10 МПа – на 3,7 %, пластичність – на 7,9 %, формостійкість – на 7 %, паропроникність – на 0,22 мг/см² · год, пористість – на 3,5 %, коефіцієнт теплового опору – на $3 \cdot 10^{-3}$ м² · К · Вт⁻¹, коефіцієнт теплопровідності – на $10 \cdot 10^{-3}$, Вт · м⁻¹ · К⁻¹.

Тобто хромово шкіра для верху взуття з козлини, виготовлена за новою технологією рідинного оздоблення, здатна забезпечити функціонально-експлуатаційні вимоги до взуття для людей похилого віку.

Застосування натуральних шкір для верху взуття, отриманих за новими технологіями, призвело до розроблення конструкції та удосконалення технології виготовлення напівчеревику для людей похилого віку.

Таблиця 6.4

Показники хромової шкіри для верху взуття з козлини

Показник	Група	
	дослід	контроль
Границя міцності під час розтягування, 10 МПа	1,93	1,80
Напруження під час появи тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,80	1,60
Подовження при розриві, %	76,0	79,0
Подовження під час напруження 10 МПа, %	34,0	25,0
Залишкове подовження при напруженні 10 МПа, %	14,0	8,3
Пружна деформація, %	20,0	16,7
Пластичність, %	41,1	33,2
Формостійкість, %	93	86
Паропроникність, мг/см ² · год	2,11	1,89
Пористість, %	57,5	54,0
Коефіцієнт теплового опору $R \cdot 10^{-3}$, м ² · К · Вт ⁻¹	17	20
Коефіцієнт теплопровідності $\lambda \cdot 10^{-3}$, Вт · м ⁻¹ · К ⁻¹	50	60

З огляду на особливу чутливість ніг, взуття для людей похилого віку повинно мати заготовку верху з мінімальною кількістю швів (особливо у пучковій частині), виготовлену з матеріалу, який добре приформовується до стопи, що досягається використанням натуральної шкіри з гарними фізико-механічними властивостями. Форма носкової частини взуття

повинна мати достатнє розширення та наповнення, повторюючи анатомічну форму стопи, і бути злегка заокругленою, а висота каблука не повинна перевищувати 40 мм у жіночому взутті та 20 мм у чоловічому. Жорсткі задники у взутті повинні бути асиметричними (з подовженим внутрішнім крилом). Взуття слід виготовляти з м'якою (амортизуючою) устілкою по всій її опорній поверхні товщиною 2,0–3,5 мм. Взуття для даної вікової групи повинно виконуватись у класичному стилі, характерною особливістю якого є стриманість та лаконічність декору. Використання декоративних засобів обмежене вимогами комфортності, тому дозволено застосовувати перфорацію, накладні деталі на підйомі, декоративні строчки тощо.

З урахування результатів експертного опитування при формуванні функціонально-експлуатаційних вимог розроблено ескізи раціональних моделей жіночого та чоловічого взуття для людей похилого віку, сезону весна-осінь.

На рис. 6.4, як приклад, представлений ескіз моделі напівчеревики для літніх жінок, що обраний для експериментального виготовлення. Конструкція напівчеревики складається з берців, союзки, текстильної гумки, черезпідйомного ремня із застібкою «велькро», м'якого канту та заднього зовнішнього ремня. Взуття кріпиться на нозі за допомогою текстильної гумки та застібки «велькро». Метод кріплення підошви – клейовий.

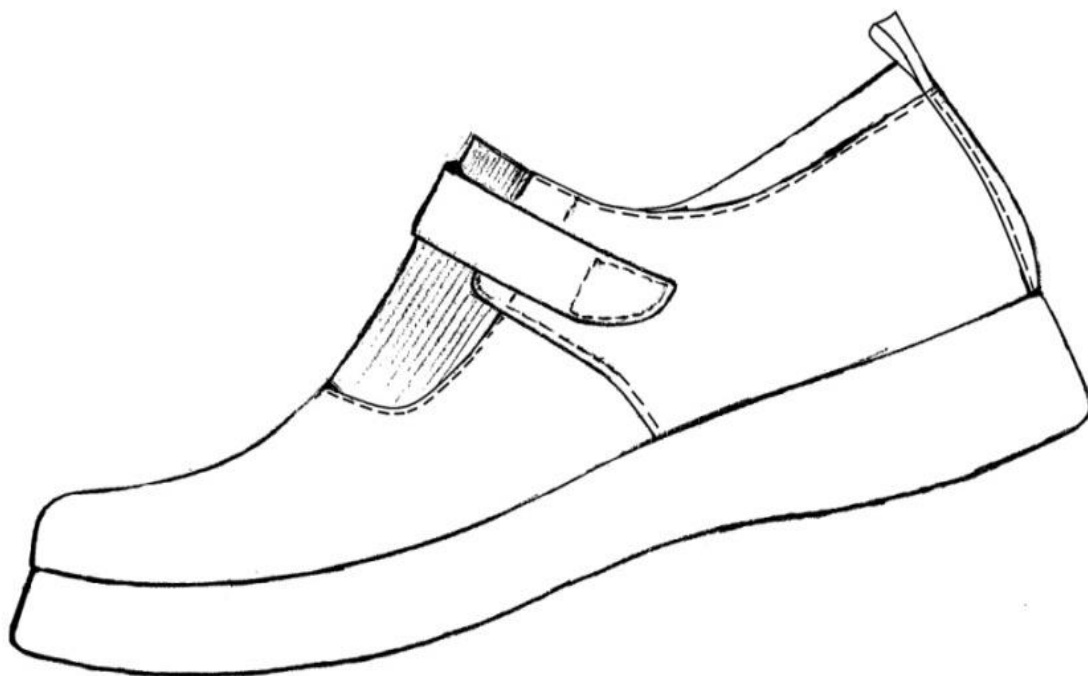


Рис.6.4. Ескіз обраної моделі напівчеревики для людей похилого віку

Таблиця 6.5

Структурна таблиця підбору матеріалів

Назва деталей	Кількість деталей на пару	Матеріал деталей	У відповідності до нормативно-технічної документації
<u>Зовнішні деталі верху</u>			
1. Союзка	2	Шкіра для верху взуття за новою технологією	ДСТУ 2726
2. Берець	4	-//-	-//-
3. Черезпідйомний ремінь	2	-//-	-//-
4. Задній зовнішній ремінь	2	-//-	-//-
5. Деталь м'якого канту	2	-//-	-//-
<u>Внутрішні деталі верху</u>			
6. Підкладка під союзку	2	Шкіра для підкладки взуття	ДСТУ ГОСТ 940
7. Підкладка під берець	4	-//-	-//-
8. Шкіркишеня	2	-//-	-//-
9. Підкладка під черезпідйомний ремінь	2	-//-	-//-
<u>Проміжні деталі верху</u>			
10. Міжпідкладка під союзку	2	Нетканий матеріал з термоклейовим покриттям	ТУ 17-21-07-55-96
11. Міжпідкладка під берці	2	-//-	-//-
12. Міжпідкладка під ремінь	2	-//-	-//-
<u>Зовнішні деталі низу</u>			
13. Подошва	2	Гума	ДСТУ ГОСТ 12632
<u>Внутрішні деталі низу</u>			
14. Основна устілка	2	Устілковий картон	ГОСТ 9542
15. Вкладна устілка	2	Шкіра для підкладки взуття	ДСТУ ГОСТ 940
<u>Проміжні деталі низу</u>			
16. Простилка	2	Устілковий картон	ГОСТ 9542
17. Геленок	2	Металевий	НТД

Для проектування конструкції напівчеревиків за наведеним ескізом була обрана колодка для закритого взуття на низькому каблучку з широкою носковою частиною середньої повноти. Проектування деталей верху взуття виконували за копіювально-графічною методикою.

Технологія виготовлення напівчеревиків представлена на етапах технологічного процесу складання заготовки верху взуття (табл. 6.5) і технологічного процесу складання взуття (табл. 6.6). Технологія виготовлення напівчеревиків була удосконалена на технологічних операціях обтягування та клейового затягування носково-пучкової частини з попереднім зволоженням заготовки з урахуванням раціональних режимів формування, опис яких наведено у главі 5.

Таблиця 6.6

Технологічний процес складання заготовки напівчеревиків

П.ч.	Операція	Спосіб роботи	Устаткування	Технологічні вимоги та нормативи	Допоміжні матеріали
1	2	3	4	5	6
1.	Скошування країв деталей	М	Машина АСГ-13	Краї деталей верху спускають таким чином: – союзка цільна у крилах та передній частині 9 ± 1 мм з бахтарми; – берці по передньому краю 4 ± 1 мм з бахтарми, по верхньому краю 10 ± 1 мм, по задньому 4 ± 1 мм з лицьової сторони. Деталі спускаються на $\frac{1}{2}$ товщини	Товщиномір ТР-50-100, лінійка вимірювальна
2.	Наклеювання міжпідкладки	М	ДВ-2-0	Міжпідкладку накладають стороною з клейовим шаром на бахтарм'яну поверхню деталей верху взуття. Режим дублювання: – температура $120-140$ °С; – тривалість $5-7$ с; – тиск $0,3-0,4$ МПа. Режим може змінюватися залежно від виду термоклейового покриття. Міжпідкладка повинна бути наклеєна без складок та зморшок на відстані: – від країв деталей, що потрапляють під настрочний шов, $4-5$ мм; – від країв деталей, сточують тачним швом; – врівень від країв деталей, що загинаються $8-9$ мм; – від країв затягувальної кромки $8-10$ мм	Ножиці

1	2	3	4	5	6
3.	Загинання країв деталей верху з одночасним прокладанням укріплюючої тасьми на ремені під загинання	М	ЗКД-3-0	На відстані 4–5 мм від краю деталі тасьму прокладають, зміцнюючи її по всьому контуру деталі таким чином, щоб вона не потрапила під загинання. Краї деталі змазують клеєм та загинають на ширину 4–5 мм. Залишки тасьми обрізають. Ширина загинання має бути однаковою по всьому контуру, а загнуті краї – міцно склеєними	Тасьма, клей НТ 7-10 % концентрації
4.	Промазування підкладки під ремені під зіставлення з велькро, сушка	Р	Стіл СТ-Б	На лицьову сторону підкладки наносять рівний, тонкий шар клею по мітках на зіставлення 8–10 мм. Клейову плівку висушують при кімнатній температурі та накладають деталь застібки «велькро»	Клей НК, пензлик
5.	Пристрочування підкладки під ремінь до деталі застібки «велькро»	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	На попередньо склеєних деталях дають одну строчку. Відстань строчки від краю 1,2–1,5 мм, кількість стібків на 1 см шва – 4–5 мм	Голки №100–110, нитки капронові №40
6.	Зістрочування через підйомного ременя з підкладкою під ремінь	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Ремені та підкладку під ремені складають бахтарм'яними сторонами таким чином, щоб їх краї збігалися, потім скріплюють однорядною строчкою. Відстань строчки від краю – 1,2–1,5 мм, частота строчки 4–5 стібків на 1 см	Голки № 100-110, нитки капронові № 40
7.	Наклеювання тасьми на гумку, промальовування міток на гумці під зіставлення	Р	Стіл СТ-Б	По верхній лінії гумки наклеюють тасьму шириною 10–15 мм та обрізають надлишки ножицями. На деталі гумки накладають відповідного розміру і форми шаблони, потім на лицьову сторону наносять срібним стержнем деталі лінії – намітки для орієнтовного	Ножиці, тасьма шириною 10–15 мм, комплект лекал з мітками, срібний олівець

Продовження табл. 6.6

1	2	3	4	5	6
				пристрочування союзки, не пошкоджуючи лицьову поверхню деталі	
8.	Одночасне пристрочування підкладки під союзку та гумки до союзки	М	Швейна машина Pfaff 1224 (Німеччина)	Союзку накладають на гумку по мітках, що визначають глибину застрочування; підкладку та союзку прикладають одну до одної лицьовими сторонами; скріплюють 2-х рядним швом. Відстань строчки від краю деталі верху 1–1,5 см. Частота строчки – 4,5–5,0 стібків на 1 см	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
9.	Обрізування залишків шкіряної підкладки	Р	Стіл СТ-Б	Виступаючі за деталі верху краї шкіряної підкладки обрізають врівень з кантом верху взуття. Деталь верху і строчка не повинні мати пошкоджень	Ножиці
10.	Зістрочування деталей верху берців зшивним швом	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Краї деталей верху складають лицьовими сторонами таким чином, щоб нижні та верхні краї по лінії шва співпадали, потім скріплюють однією строчкою паралельно краю. Відстань строчки від краю 1,2–1,5 мм. Частота строчки 5–6 стібків на 1 см шва. Кінці швів закріплюють двома-трьома додатковими стібками	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
11.	Розпрасування зшивного шва з наклеюванням зміцнюючої тасьми	М/Р	РЗШ-2-0	Зістрочені тачним швом деталі заправляють в розгладжуючий пристрій машини, розправляють і ретельно розгладжують. Зшиті краї мають бути симетрично розташовані по обидві сторони шва. Одночасно на розгладжений шов наклеюють зміцнюючу тасьму таким чином, щоб її середина співпадала зі швом без складок та зморшок уздовж шва і без попадання тасьми під край деталі верху, який загинають; потім тасьму обрізають. Строчка при розгладжуванні не повинна	Ножиці, зміцнююча тасьма (14–16 мм)

1	2	3	4	5	6
				бути порушеною, а деталі – деформованими	
12.	Пристрочування до берців деталі м'якого канту	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Деталь м'якого канту центрують по мітках, прикладають лицьовою стороною до берців та пристрочують однією строчкою, орієнтуючись за наколками. Відстань строчки від краю 1,2–1,5 мм, кількість стібків на 1 см шва – 4–5 мм. Порушення технологічних нормативів призводить до перекосів деталі м'якого канту	Голки № 100–110, нитки капронові №40
13.	Пристрочування задніх зовнішніх ременів до берців з м'яким кантом	М	Швейна машина Pfaff 1224 (Німеччина)	Задній зовнішній ремінь накладають бахтарм'яною стороною на задній шов деталей за мітками та гофрами, формують петлю ЗЗР та пристрочують двома строчками паралельно краю із закріпленням кінців строчки. Відстань рядки від краю 1,2–1,5 мм, частота строчки – 5–6 стібків на 1 см шва	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
14.	Зістрочування шкіркишені з зовнішньою і внутрішньою підкладкою під берці	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Шкіркишеню пристрочують до зовнішньої і внутрішньої шкірпідкладки під берці однією строчкою, орієнтуючись по гофрі та наколах. Відстань строчки від краю-1,2–1,5 мм, кількість стібків на 1 см шва – 4–5 мм. Порушення технологічних нормативів призводить до перекосів шкіркишені, складок на підкладці та шкіркишені	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
15.	Настрочування ременів до внутрішніх берців по мітках	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Ремені накладають на внутрішній берець по наколах-орієнтирах, пристрочують однією строчкою і дають додаткову строчку для кращого закріплення ременя. Відстань строчки від краю деталі 1,2–1,5 мм, частота строчки – 4–5 стібків на 1 см	Голки № 100–110, нитки капронові № 40

Продовження табл. 6.6

1	2	3	4	5	6
16.	Пристрочування заднього вузла верху з підкладкою під берці виворотним швом із закріпленням кінців строчки	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Задній вузол верху напівчеревиків та підкладку складають лицьовими сторонами таким чином, щоб їх верхні краї збігалися, і зістрочують з боку верху одним рядком. Кінці строчок закріплюють двома-трьома стібками. Відстань строчки від краю 1,0–1,5 мм. Частота строчки 5–6 стібків на 1 см	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
17.	Приклеювання пінополіуретану на деталі м'якого канту	Р	Стіл СТ-Б	Пінополіуретан намазують рівним, тонким шаром клею з двох сторін. Клейову плівку висушують при температурі оточуючого середовища протягом 10–15 хв	Ємність для клею, пензлик, клей НК 10 %
18.	Обстрочування м'якого канту під пінополіуретаном	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Для закріплення пінополіуретану дають додаткову строчку по периметру всього м'якого канту на відстані 1,5–2,5 мм від краю. Частота строчки – 3,5–4 стібки на 1 см	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
19.	Зістрочування вузла берців з вузлом союзки	М	Швейна машина Pfaff 1224-R (Німеччина)	Берці до союзки пристрочують двома строчками на відстані 1,5–2,5 мм від краю. Відстань між строчками 3–4 мм. Частота строчки 3,5–4 стібки на 1 см. Закріплення строчки 3–4 додатковими стібками	Голки № 100–110, нитки капронові № 40
20.	Настрочування застібки «велькро» по мітках до зовнішніх берців	М	Швейна машина Pfaff 441-R (Німеччина)	Застібку «велькро» накладають на зовнішній берець по наколах-орієнтирах та пристрочують однорядною строчкою. Відстань строчки від краю деталі 1,2–1,5 мм, частота строчки – 4–5 стібків на 1 см	Голки № 100–110, нитки капронові № 40, ножиці
21.	Чищення заготовок	Р	Стіл СТ-Б	Заготовку очищають від забруднення та обрізають кінці ниток. На внутрішніх та зовнішніх деталях не повинно бути плям, залишків клею та інших забруднень. Заготовка не повинна мати механічних пошкоджень	Ножиці

Таблиця 6.7

Технологічний процес складання напівчеревиків

П. ч.	Операція	Спосіб роботи	Устаткування	Технологічні вимоги та нормативи	Допоміжні матеріали
1	2	3	4	5	6
1.	Зволоження заготовок верху взуття	М	55032/P1 (Svit, Чехія)	Відносна вологість повітря близько 100%. Тривалість 45–60 хв. Приріст вологи у заготовці 2–5 %	Годинник
2.	Підготовка колодок. Чищення та намазування колодок	Р	Стелаж СЖВ -1 ХПП-3-0	Підбирають і підготовляють колодки за фасонами, розмірами, повнотою. Колодки очищають від забруднень клеєм	Змивна рідина, віск
3.	Прикріплення вузла основної устілки	М	ППС-С	Вузол устілки накладають на слід колодки таким чином, щоб її краї у п'яtkово-геленочній частині збігалися з гранню сліду	Молоток, тексовиймач
4.	Фрезерування устілок	М	ФУП-3-0	Після фрезерування устілка повинна повністю збігатися з контуром сліду колодки	Фрези
5.	Вставлення задників	Р	СТ-3В	Затяжна кромка не повинна доходити до нижнього краю заготовки верху на 2–3 мм	–
6.	Попереднє формування п'яtkової частини заготовок	М	02001/P1 (Svit, Чехія)	Температура формуючого пуансона 90–110 °С, обтискаючої зовнішньої форми 50–70 °С, формуючих пластин 110–120 °С, тривалість формування 10–20 с	–
7.	Намазування колодки парафіном	Р	Банка Б-1	–	Парафін, пензлик, тексовиймач
8.	Надягання заготовки верху взуття на колодку та встановлення п'яtkової частини	Р	Стіл СТ-Б	Висота п'яtkової частини повинна бути однаковою	Опорна стійка
9.	Попереднє формування п'яtkової частини заготовки верху	М	Schön 1005/2 (Німеччина)	Температура пластин 110–120 °С, температура пуансона 90–110 °С тривалість формування 10–20 с. Тиск 0,4 – 2,0 МПа.	–

Продовження табл. 6.7

1	2	3	4	5	6
10.	Обтягування та клейове затування носково-пучкової частини з одночасним затування геленкової частини на клей розплав з попереднім зволоженням заготовки	М	IRLEN (Польща) Schön 630LGM (Німеччина)	Місцеве зволоження в термостаті до 16 %. <u>Для Красту з ВРХ</u> Температура нагріву пластин 100–120 °С, тривалість операції 30с – 2хв. <u>Для шкіри з козлини</u> Температура нагріву пластин 60–80 °С, тривалість операції 15–20с.	Дистильована вода. Клей-розплав на основі високомолек улярних поліамідів. Тпл.=120-220 °С
11.	Затування п'яткової частини заготовки верху взуття	М	Schön 640 С, 64D (Німеччина)	Температура пластин 110–120 °С, тривалість затування 6–10 с	Клей-розплав Тпл.=140-220 °С
12.	Гаряче формування сліду взуття	М	Машина для формування підшви 04286/P22 (Svit, Чехія)	Температура матриць 90–120 °С. Тиск 0,35–0,45 МПа. Тривалість 15–20 с Операцію виконують за необхідності	–
13.	Волого-теплове оброблення взуття	М	УСМ №8	Застосовують для верху взуття задником зі шкіркартону, еластичних або термопластичних матеріалів, для шкір з лицьовою поверхнею. Тривалість оброблення вологою повітряною сумішшю 1,5 хв., нагрітим повітрям 3,5 хв. Температура вологої повітряної суміші Т = 60 - 70°С, нагрітого повітря Т = 120 - 130°С, тривалість охолодження 1хв.	–
14.	Зрізування складок на ділянці носкової частини	М	МВК-1-0	При обрізуванні зтяжної кромки її скріплення з устілкою не повинно бути порушено	Абразивне полотно; ніж; вимірвальна лінійка з ціною поділки 1,0 мм за ГОСТ 427-75
15.	Видалення устілкових закріплювачів	Р	СТ-УК	На поверхні устілки не повинні залишатися нерівності від тексів	Тексовий мах

1	2	3	4	5	6
16.	Вз'єрошування зтяжної кромки взуття, видалення пилу	М	МВК-1-0	Зтяжну кромку вз'єрошують по всій площі на відстані не більше 1,0 мм від межі сліду	Щітка зі струнного дроту, шліфшкурка
17.	Простилення з попереднім намащуванням клеєм сліду взуття	Р	ПДН-0, банка Б-1	Верх взуття та зтяжна кромка не повинні бути забрудненими	Пензлик, тексовиймач, клей НК, молоток
18.	Намазування клеєм зтяжної кромки, сушіння	М	МНС-0, банка Б-1	На зтяжну кромку рівномірно наносять клей на відстані не більше 1 мм від грані сліду	Пензлик, клей
19.	Активація клейової плівки	М	Термопластичний активатор ТА-0	Клейові плівки на зтяжній кромці заготовок та підшвах активують при режимах, установлених для відповідних клеїв	Термометр ртутний
20.	Приклеювання підшви	М	Пресс ППГ-4-0	Здійснюють протягом 40–60 с при тиску 0,3–0,35 МПа	–
21.	Чищення верху та низу взуття	М	ХПП-3-0 для чищення верху взуття	Верх та низ взуття очищують воском від пилу, плям бруду та клею	Змивна рідина, вода
22.	Зняття взуття з колодок	М	ОКБ -1-0 Машина для знімання взуття з колодки	Розстібають застібки на взутті та акуратно знімають з колодки	–
23.	Перевірка та чищення цвяхів усередині взуття	Р	СТ-УД	Видаляють кінці текстів та інших металевих закріплювачів, що виступають над поверхнею устілки. Усувають нерівності на поверхні устілки	Кусачки, шарошка
24.	Вклеювання вкладної устілки	М	МНВ-0, банка Б1	Вкладну устілку промазують клеєм та вклеюють у взуття. Не допускаються перекося, складки та забруднення деталей	Клей, пензлик
25.	Чистка взуття	М	ХПП-3-0 Машина для холодного полірування	При чищенні покриття матеріалу заготовки верху взуття не повинно бути порушено	Змивна рідина

1	2	3	4	5	6
			підшви і чищення заготовки верху взуття; банка Б-1		
26.	Пакування. Перевірка якості взуття	Р	стіл		

Фотографія моделі напівчеревику для людей похилого віку, яка була виготовлена з натуральної шкіри за розробленою технологією рідинного оздоблення шкіри хромового дублення для верху взуття з використанням нових матеріалів для жирування, нейтралізації та додублювання-наповнювання представлена на рис. 6.5.



Рис. 6.5. Модель напівчеревику для людей похилого віку, які кріпляться на носі за допомогою текстильної гумки та застібки «велькро»

Розроблена модель напівчеревику для людей похилого віку введена у виробництво ФОП «Березін» м. Бровари.

Під час впровадження моделі напівчеревику було удосконалено технологічний процес формування заготовки верху взуття на етапі обтягування та клейового затягування носково-пучкової частини з попереднім зволоженням заготовки з урахування раціональних режимів формування.

Параметри технологічного процесу формування заготовки верху взуття наведені в таблиці 6.8, де включені удосконалені технологічні операції з наведеними вимогами та нормативами у порівнянні з діючими на виробництві.

**Порівняльна оцінка нової та діючої технології формування
заготовки верху взуття з натуральної шкіри хромового дублення
отриманої за нової технології рідинного оздоблення**

Удосконалена технологія			Діюча технологія		
№ п/п	Процес, операція, устаткування	Технологічні вимоги та нормативи	№ п/п	Процес, операція, устаткування	Технологічні вимоги та нормативи
1	2	3	4	5	6
1	Попереднє формування п'яткової частини заготовки верху <i>Schön 1005/2 (Німеччина)</i>	Температура пластин 110–120 °С, температура пуансона 90-110 °С тривалість формування 10–20 с. Тиск 0,4 – 2,0 МПа.	1	Попереднє формування п'яткової частини заготовки верху <i>Schön 1005/2 (Німеччина)</i>	Температура пластин 110–120 °С, температура пуансона 90-110 °С тривалість формування 10–20 с. Тиск 0,4 – 2,0 МПа.
2	Обтягування та клейове затягування носково-пучкової частини з одночасним затягування геленкової частини на клей розплав з попереднім зволоженням заготовки <i>IRLEN (Польща) Schön 630LGM (Німеччина)</i>	Місцеве зволоження в термостаті до 16 %. <u>Для Красту з ВРХ</u> Температура нагріву пластин 100–120 °С, тривалість операції 30с–2хв. <u>Для шкіри з козлини</u> Температура нагріву пластин 60–80 °С, тривалість операції 15–20с. <i>Дистильована вода.</i> <i>Клей-розплав на основі високомолекулярних поліамідів. Тпл.=120-220 °С</i>	2	Обтягування та клейове затягування носково-пучкової частини з попереднім зволоженням заготовки <i>Schön 630FG (Німеччина)</i>	<u>Для Красту з ВРХ</u> Температура нагріву пластин 100–120 °С, тривалість операції 30с–2хв. <u>Для шкіри з козлини</u> Температура нагріву пластин 60–80 °С, Тривалість операції 15–20с. <i>Дистильована вода.</i> <i>Клей-розплав на основі високомолекулярних поліамідів. Тпл =120-220 °С</i>
3	Затягування п'яткової частини заготовки верху взуття <i>Schön 640 C, 64D (Німеччина)</i>	Температура пластин 110–120 °С, тривалість затягування 6–10 с Клей-розплав <i>Тпл.=140-220 °С</i>	3	Затягування п'яткової частини заготовки верху взуття <i>Schön 640 C, 64D (Німеччина)</i>	Температура пластин 110–120 °С, тривалість затягування 6–10 с. Клей-розплав <i>Тпл.кл.=140-220 °С</i>
4	Гаряче формування сліду взуття <i>Машина для формування підошви 04286/P22 (Svit, Чехія)</i>	Температура матриць 90–120 °С. Тиск 0,35–0,45 МПа. Тривалість 15–20 с Операцію виконують за необхідності	4	Гаряче формування сліду взуття <i>Машина для формування підошви 04286/P22 (Svit, Чехія)</i>	Температура матриць 90–120 °С. Тиск 0,35–0,45 МПа. Тривалість 15–20 с
5	Волого-теплове оброблення взуття УСМ №8	Застосовують для верху взуття з задником зі шкіркартону, еластичних або термопластичних матеріалів, для шкір з лицьовою поверхнею. Тривалість оброблення вологою повітряною сумішшю 1,5 хв., нагрітим повітрям 3,5 хв. Температура вологої повітряної суміші Т = 60 - 70°С, – нагрітого повітря Т = 120 - 130°С, тривалість охолодження 1хв.	5	Теплове оброблення взуття. Сушильна шафа	Гаряча зона: - температура повітря 40–65 °С; - тривалість 4–5 хв. Холодна зона: - температура цеху; - відносна вологість цеху; - тривалість – доба

Удосконалення технологічного процесу формування заготовки верху взуття з урахування раціональних режимів для натуральної шкіри хромовго дублення отриманої за нової технології рідинного оздоблення дозволяє підвищити ефективність використання натуральної шкіри для верху взуття, зменшити витрати енергоресурсів та створити якісне формостійке взуття.

Очікуваний економічний ефект використання натуральної шкіри хромового дублення отриманої за новою технологією у запровадженій моделі взуття для людей похилого віку з урахуванням удосконалення технологічного процесу формування становить 322 грн. на 100 пар або 167440 грн. в рік.

6.2. Розроблення конструкцій та удосконалення технологій виготовлення взуттєвих виробів для покращення кровообігу нижніх кінцівок людей похилого віку

Інтерес до вивчення проблем, пов'язаних зі стопами літніх людей, обумовлений поширенням патологічних змін стопи серед дорослого населення, що призводить до розвитку синдрому вікової стопи, який можна визначити як комплекс анатомо-функціональних порушень. Вікові зміни стоп розвиваються внаслідок порушення нервової системи та кровообігу нижніх кінцівок. На підставі викладеного, на кафедрі конструювання та технологій виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну за участю автора розроблено асортимент масажних устілок та взуття, які можуть використовувати люди похилого віку для покращення кровообігу нижніх кінцівок (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Масажні устілки та взуття для покращення кровообігу нижніх кінцівок людей похилого віку

Запропоновані вироби містять вкладні устілки, що складаються з двох шарів матеріалу, між якими розташовані виступоутворюючі жорсткі елементи переважно куле- або еліпсоподібної форми у вигляді кісточок плодів рослин, переважно кизилу або вишні [318-321].

Використання виступоутворюючих елементів надає устілкам об'ємної форми з особливим профілем, що утворює поверхню, яка викликає пластичну деформацію м'язів та енергійне розтирання стопи людини при незначних рухах. Разом з тим, при інтенсивній експлуатації зазначених устілок виявлено недостатню фіксацію виступоутворюючих жорстких елементів, що іноді призводить до їх скупчення, порушуючи тим самим задану масажну поверхню устілки та погіршуючи ефективність виконання масажу тильної поверхні стопи [322-327].

В основу удосконалення моделі поставлена задача створити таку масажну устілку, в якій введенням нових елементів, забезпечилось би підвищення функціональних та технологічних властивостей масажних устілок.

Поставлена задача вирішена тим, що в масажній устілці, яка містить з'єднані між собою два шари матеріалу та виступоутворюючі жорсткі елементи, згідно з корисною моделлю [322-327], щонайменше один з шарів матеріалу містить чарунки, розташовані на його поверхні, а виступоутворюючі жорсткі елементи розташовані в чарунках.

При цьому шари матеріалу виконані зі шкіри.

Виконання в масажних устілках щонайменше на одному з шарів матеріалу чарунок та розміщення в них виступоутворюючих жорстких елементів, дозволяє досягти надійної фіксації останніх, що створює стабільну масажну поверхню в устілці, що забезпечує підвищення функціональних та технологічних властивостей масажних устілок.

Виконання шарів матеріалу зі шкіри дає можливість легко зробити чарунки на них та зафіксувати виступоутворюючі жорсткі елементи між шарами матеріалу, при цьому забезпечується гігієнічність устілки, що також забезпечує підвищення функціональних та технологічних властивостей устілок.

Як виступоутворюючі жорсткі елементи вибрані кісточкі плодів рослин, що робить устілку легкою, природною, з можливостями швидкого накопичення тепла та забезпечення вентиляції при використанні людиною.

Таким чином, технічну проблему вирішено шляхом зміни конструкції та використання попередньо відформованого шару устілки (рис. 6.7) із натуральної шкіри з покращеними пружно-пластичними характеристиками, виготовленої за розробленою технологією, що забезпечує надійну формостійкість, а також завдяки застосуванню додаткового проміжного шару з чарунками для фіксації наповнювача (рис. 6.8). Новизна технічних рішень підтверджена трьома патентами України на корисну модель [328-329].

Масажна устілка є точною копією розгортки сліду колодки і

проектується під взуття. При проектуванні такої устілки дотримувались класичних правил проектування вкладної устілки.

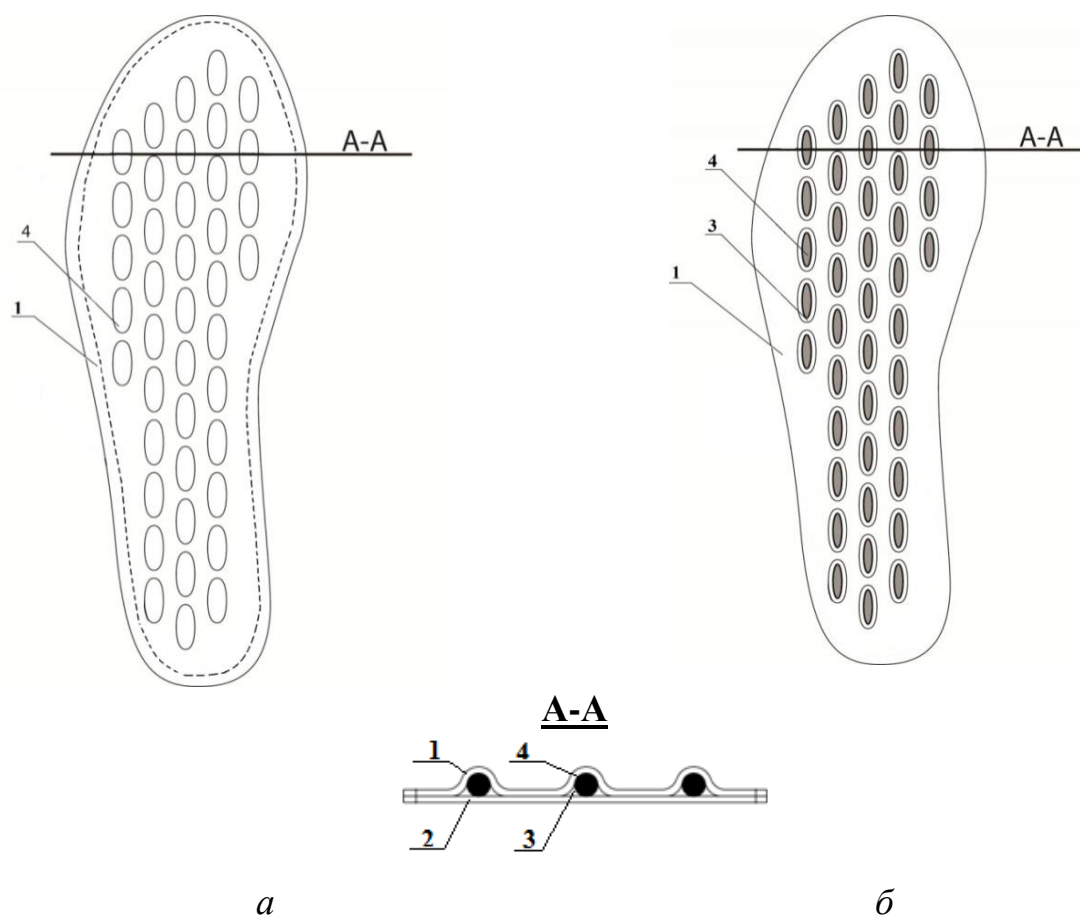


Рис. 6.7. Технічний рисунок масажної устілки для покращення кровообігу нижніх кінцівок літніх людей з попередньо відформованим верхнім шаром:

а - вид зверху; *б* - вид з бахтарм'яної сторони верхнього шару;
 1 - верхній шар устілки; 2 - нижній шар устілки; 3 - відформована виїмка; 4 - наповнювач

Для проектування масажної устілки була отримана умовна розгортка сліду колодки (УРСК). Масагну устілку проектували по контуру отриманої УРСК з незначним відхиленням. Так, у носковій частині її скоротили на 2–3 мм по довжині та на 1 мм по ширині; у пучковій частині контури устілок співпали. У геленковій частині масажна устілка ширше від УРСК: із зовнішньої сторони – на 2,5–3,0, з внутрішньої – на 3–4 мм; у п'ятковій частині вона ширша від УРСК на 1,5–2,0 мм. З урахуванням об'ємної форми наповнювачів, контур верхнього шару збільшили на 5 мм для приформування шкіри. При проектуванні верхнього та нижнього шарів передбачили технологічний припуск у 4 мм для застрочування настрочним швом.

У технології виготовлення масажної устілок з відформованим верхнім шаром (табл. 6.9 врахували встановлені раніше (розділ 5) раціональні технологічні параметри при формуванні профлю верхнього шару устілки з термофіксацією (п.6-7 табл. 6.9).

Таблиця 6.9

Технологія виготовлення вкладної масажної устілки з попередньо відформованим верхнім шаром

П.ч.	Операція	Спосіб роботи	Устаткування	Допоміжні матеріали	Технологічні режими, нормативи виконання технологічних операцій
1	2	3	4	5	6
1.	Розкрій верхнього та нижнього шарів устілки	М	Svit 06145/P4 (Чехія)	Різаки	З чепрачної частини шкіри розкроюють верхній шар устілки, з периферійних ділянок шкіри – нижній
2.	Вирівнювання верхнього та нижнього шарів устілки за товщиною	М	Svit 06144/P1 (Чехія)	Лекало, товщиномір	Деталі вирівнюють по товщині за один прохід по всій площі з бахтарм'яної сторони до товщини 1,1 мм
3.	Скошування країв верхнього та нижнього шарів устілки	М	Schön 3SE-EZ (Німеччина)	Товщиномір	Устілку спускають по краю з бахтарм'яної сторони на ширину під загин 7 ± 1 мм. Товщина обробленого матеріалу повинна бути 0,5–0,6 мм
4.	Клеймування верхнього шару устілки	М	Schön 234 (Німеччина)	Фольга, клеймо	Клеймо (фірмовий знак) та розмір наносять у п'ятковій частині вкладної устілки
5.	Підбір та комплектування устілок	Р	Стіл	–	–
6.	Зволоження верхнього шару устілки	М	Schön 331 KB/1 (Німеччина)	–	Температура повітря 65–75 °С; відносна вологість ~ 100 %, тривалість 1,5 хв

Продовження табл. 6.9

1	2	3	4	5	6
7.	Формування профілю верхнього шару устілки з термофіксацією	М	Svit 05020 P4 (Чехія), термошафа	Прес-форма	Деформація шкір-матеріалу при формуванні до 15–20%. Тиск при формуванні 0,5–0,6 МПа Термофіксація при температурі повітря 60–65 °С, тривалість 4–5 хв
8.	Намащування клеєм верхнього та нижнього шарів устілки з бахтарм'яної сторони, сушіння	Р	Стіл	Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв
9.	Розміщення наповнювача у відформованих чарунках верхнього шару устілки	Р	Стіл	–	Наповнювач викладають у відформовані чарунки верхнього шару устілки
10.	Наклеювання нижнього шару на верхній	Р	Стіл	–	Нижній шар наклеюють на верхній без перекосів і рубців
11.	Застрочування країв устілки по краю	М	Pfaff 441-R (Німеччина)	Нитки 65ЛХ; голки 04445–33-90	Кількість стібків 4–5 на 1 см. Відстань від кісточок 1–2 мм
12.	Обрізання краю устілки	Р	Ножиці	Лекало	Відстань від краю до строчки 2–4 мм
13.	Чищення устілки	Р	Стіл	Стіл, щітка	Очищення від пилу та бруду

Примітка: Р – ручна, М – машинна робота

Друга конструкція масажної устілки (рис. 6.8) це устілка, яка складається з трьох шарів матеріалів: верхнього 1 і нижнього 2 шарів, з'єднаних між собою по контуру, і розташованого між ними додаткового шару 3 з отворами 4, у яких розміщені виступоутворюючі жорсткі елементи 5 переважно куле- або еліпсоподібної форми.

Устілку вкладають всередину будь-якого взуття, при цьому верхній шар 1 під впливом тепла стопи та навантаження тіла людини формується по профілю виступоутворюючих жорстких елементів 5, розміщених в

отворах 4 додаткового шару 3 (рис. 6.8, б), наприклад, повсті, розташованого між шарами 1 та 2. Виступоутворюючі жорсткі елементи 5 забезпечують рухливий пучковий контакт з м'язами та суглобами стопи, що впливає на біологічно-активні точки та сприяє покращенню кровообігу і повітрообмінним процесам при ходьбі, тобто забезпечує вентиляцію та хороші гігієнічні властивості устілки.

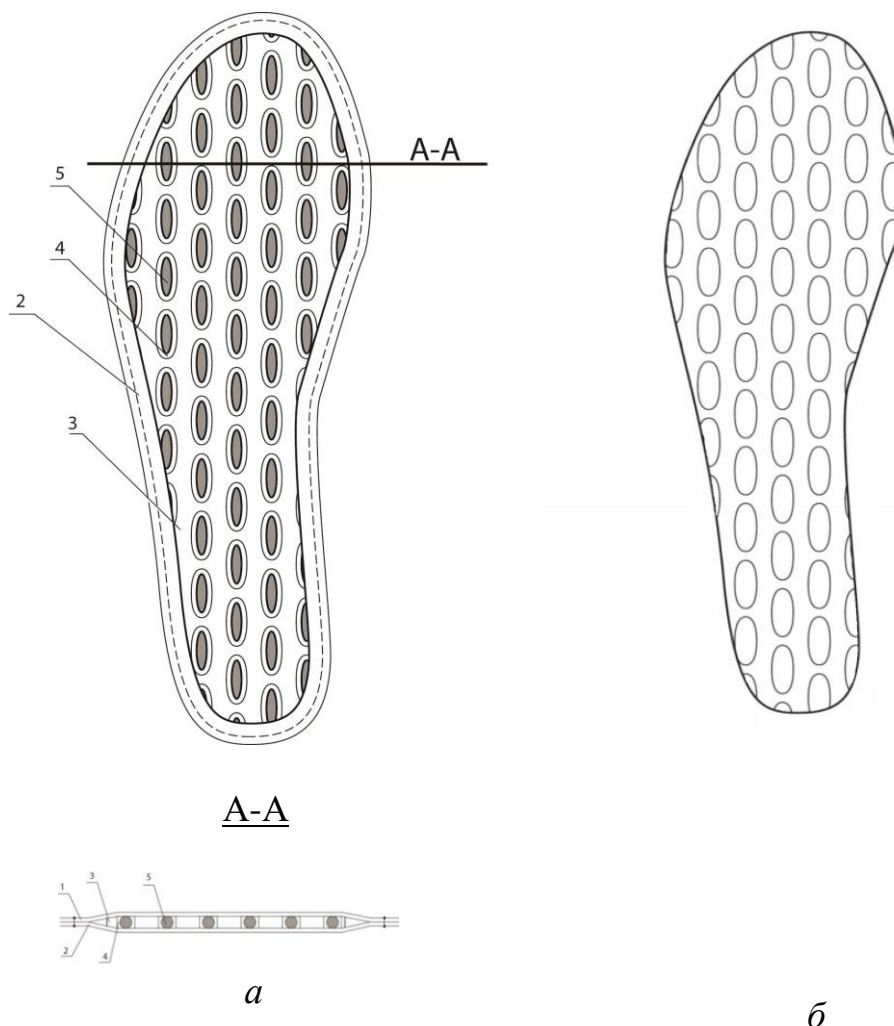


Рис. 6.8. Технічний рисунок масажної устілки для покращення кровообігу нижніх кінцівок людей похилого віку: а – без верхнього шару з додатковим шаром з отворами, вигляд зверху; б - додатковий проміжний шар з отворами.

Устілка може бути або вкладена у взуття або з'єднана з підошвою і виконана як одне ціле із заготовкою верху.

Методика розроблення УРСК та проектування даної устілки співпадає з наведеною вище методикою розроблення масажної устілки з відформованим верхнім шаром.

Удосконалення конструкції масажної устілки за рахунок включення додаткового проміжного шару з отворами призвело до зміни технології її виготовлення у вигляді додавання технологічної операції викладання

перфорованого шару на нижній шар устілки (п. 8 табл. 6.10).

У табл. 6. 10 наведена удосконалена технологія виготовлення масажних устілок спеціального призначення з додатковим перфорованим шаром, яка складається з підготовчих технологічних операцій розкроювання, оброблення і технологічних операцій складання.

Для виконання операцій передбачено сучасне технологічне обладнання:

–Svit 06145/P4 (Чехія) – гідравлічний прес для вирубування деталей із натуральної шкіри для верху, синтетичних шкір та гум; зусилля вирубування –20 т;

–Svit 06144/P1 (Чехія) – машина для вирівнювання деталей по товщині зі швидкістю подання матеріалу 21,6 м за хвилину; можливо виконання двоїння та підрізання країв деталей;

–Schön 3SE-EZ (Німеччина) – машина для скошування країв деталей зі швидкістю подачі матеріалу 0,27–0,65 м/с; максимальна ширина скосу деталей 18 мм; передбачено індивідуальний пило- та шумопоглинач;

–Schön 234-ТУП (Німеччина) – машина для клеймування деталей з частотою робочих заходів 160–200 за хвилину, автоматичним регулюванням температури та подачі фольги.

Таблиця 6.10

**Технологія виготовлення масажних устілок
з проміжним перфорованим шаром**

П.ч.	Операція	Спосіб роботи	Устаткування	Допоміжні матеріали	Технологічні режими, нормативи виконання технологічних операцій
1	2	3	4	5	6
1.	Розкрій верхнього та нижнього шару устілки	М	Svit 06145/P4 (Чехія)	Різаки	З чепрачної частини шкіри розкроюють верхній шар устілки, з периферійних ділянок шкіри – нижній.
2.	Вирівнювання верхнього та нижнього шару устілки за товщиною	М	Svit 06144/P1 (Чехія)	Лекало, товщиномір	Деталі вирівнюють по товщині за один прохід по всій площі з бахтарм'яної сторони до товщини 1,1 мм
3.	Скошування країв верхнього та нижнього шарів устілки	М	Schön 3SE-EZ (Німеччина)	Товщиномір	Устілку спускають по краю з бахтарм'яної сторони на ширину під загин 7 ± 1 мм. Товщина обробленого матеріалу повинна бути 0,5–0,6 мм
4.	Клеймування вкладної устілки	М	Schön 234 (Німеччина)	Фольга, клеймо	Клеймо (фірмовий знак) та розмір наносять у п'ятковій частині вкладної устілки

Продовження табл. 6.10

1	2	3	4	5	6
5.	Підбір та комплектування устілок	Р	Стіл	–	–
6.	Намащування клеєм нижнього шару устілки з бахтарм'яної сторони, сушіння	Р	Стіл	Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв
7.	Намащування клеєм проміжного шару устілки з отворами з обох сторін, сушіння	Р	Стіл	Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв
8.	Викладання проміжного шару з отворами для виступоутворюючих елементів на бахтарм'яну сторону нижнього шару устілки. Розміщення виступоутворюючих елементів в отворах	Р	Стіл		Виступоутворюючі елементи вкладаються в отвори проміжного шару матеріалу
9.	Намащування клеєм верхнього шару устілки, сушіння	Р	Стіл	Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв
10.	Наклеювання верхнього шару на нижній	Р	Стіл	Лекало	Верхній шар наклеюють на нижній без перекосів і рубців
11.	Застрочування країв устілки покраю додаткового шару матеріалу з виступоутворюючим і елементами	М	Pfaff 441-R (Німеччина)	Нитки 65ЛХ; голки 04445-33-90	Кількість стібків 4–5 на 1 см. Відстань від кісточок 1–2 мм
12.	Обрізання краю устілки	Р	Ножиці	Лекало	Відстань від краю до строчки 2–4 мм
13.	Чищення устілки	Р	Стіл	Стіл, щітка.	Устілку очищають від пилу та бруду

Примітка: Р – ручна, М – машинна робота

Оскільки операції складання устілок переважно є ручними, тому лише для обстрочування устілок використовується німецька швейна машина 441–R фірми Pfaff з плоскою платформою. Вона призначена для скріплення деталей однорядним зшивним або настрочним швом. У машині

передбачено нитковідсікач та автоматичне керування притискною лапкою. Максимальна швидкість роботи – 3000 стібків за хвилину.

Порівняльний аналіз удосконалення технологічного процесу виготовлення масажних устілок наведений в таблиці 6.10.

Таблиця 6.11

Порівняльна оцінка нової та діючої технології виготовлення масажних устілок

Удосконалена технологія			Діюча технологія		
№ п/п	Процес, операція, устаткування	Технологічні вимоги та нормативи	№ п/п	Процес, операція, устаткування	Технологічні вимоги та нормативи
1	Зволоження верхнього шару устілки <i>Schön 331 KB/1 (Німеччина)</i>	Температура повітря 65–75 °С; відносна вологість ~ 100 %, тривалість 1,5 хв	1	–	–
2	Формування профілю верхнього шару устілки з термофіксацією <i>Svit 05020 P4 (Чехія), термошафа</i>	Деформація шкіри при формуванні до 15–20 %. Тиск при формуванні 0,5–0,6 МПа. Термофіксація при температурі повітря 60–65 °С, тривалість 4–5 хв. Прес-форма	2	–	–
3	Намащування клеєм верхнього та нижнього шарів устілки з бахтарм'яної сторони, сушіння Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв.	3	Намащування клеєм верхнього та нижнього шарів устілки з бахтарм'яної сторони, сушіння Клей НТ (конц. 9–11%), щітка	Тривалість сушіння клейової плівки 3–5 хв
4	Розміщення наповнювача у відформовані чарунки верхнього шару устілки	Наповнювач викладають у відформовані чарунки верхнього шару устілки	4	Розміщення наповнювача	Наповнювач викладають у на верхній шар устілки

Масажні устілки для людей похилого віку з отриманої за новою технологією натуральної шкіри пройшли випробування під час дослідного носіння й дістали позитивну оцінку Державної установи «Інститут геронтології ім. Д. Ф. Чеботарьова Національної академії медичних наук України».

Висновки

До взуття, призначеного для людей похилого віку, висуваються певні вимоги, обумовлені тим, що з віком фізіологія людини набуває небажаних змін, які виявляються у погіршенні кровообігу і теплообміну, погіршенні біомеханіки руху стопи. Тому взуття для людей похилого віку повинно забезпечувати збереження природної форми стопи, її правильне функціонування, а також відповідний потребам організму літньої людини водний і тепловий баланс.

У відповідності до ДСТУ 26167:2009 (Взуття повсякденне. Загальні технічні умови) зовнішні деталі взуття для людей похилого віку виготовляють зі шкір для верху взуття за нормативною документацією, що частково задовольняє вимоги літніх людей. Для більш повного визначення потреб людей похилого віку проведено експертне опитування фахівців та споживачів даної вікової категорії й встановлено ті вагомні фактори, які

забезпечують функціонально-експлуатаційні вимоги до даного виду взуття: конструкція взуття, спосіб його кріплення на нозі та якість матеріалів верху – вони повинні мати гарні фізико-механічні, теплофізичні та гігієнічні властивості.

З урахування викладеного, за участю автора розроблено технології виробництва натуральних шкір, які забезпечують функціонально-експлуатаційні вимоги за рахунок використання нових жирувальних, синтетичних та полімерних матеріалів на стадії рідинного оздоблення. Застосування натуральних шкір для верху взуття, отриманих за новими технологіями, призвело до розроблення конструкції та удосконалення технології виготовлення напівчеревинок для людей похилого віку

Інтерес до вивчення проблем, пов'язаних зі стопами літніх людей, обумовлений поширенням патологічних змін стопи серед дорослого населення, що призводить до розвитку синдрому вікової стопи, який можна визначити як комплекс анатомо-функціональних порушень. Вікові зміни стоп розвиваються внаслідок порушення нервової системи та кровообігу нижніх кінцівок. На підставі викладеного, на кафедрі конструювання та технологій виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну за участю автора розроблено асортимент масажних устілок та взуття, які можуть використовувати люди похилого віку для покращення кровообігу нижніх кінцівок.

Використання виступоутворюючих елементів в масажних устілках надає їм об'ємної форми з особливим профілем, що утворює поверхню, яка викликає пластичну деформацію м'язів та енергійне розтирання стопи людини при незначних рухах. Разом з тим, при інтенсивній експлуатації зазначених устілок виявлено недостатню фіксацію виступоутворюючих жорстких елементів, що іноді призводить до їх скупчення, порушуючи тим самим задану масажну поверхню устілки та погіршуючи ефективність виконання масажу тильної поверхні стопи. Технічну проблему вирішено шляхом зміни конструкції та використання попередньо відформованого шару устілки із натуральної шкіри з покращеними пружно-пластичними характеристиками, виготовленої за розробленою технологією, що забезпечує надійну формостійкість, а також завдяки застосуванню додаткового проміжного шару з чарунками для фіксації наповнювача. Новизна технічних рішень підтверджена трьома патентами України на корисну модель.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В результаті проведених комплексних досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема розвитку наукових основ технології виробництва натуральних шкір з покращеними фізико-механічними, теплофізичними, гігієнічними та технологічними властивостями для забезпечення функціонально-експлуатаційних вимог до взуття людей похилого віку.

2. Визначено особливості будови, фізико-хімічні властивості і технологічну придатність для рідинного оздоблення натуральних шкір для верху взуття низки сучасних синтетичних матеріалів для жирування, нейтралізації, до дублювання-наповнювання.

3. Розроблено ресурсощадну екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття з козлини з використанням нових синтетичних матеріалів, яка передбачає проведення нейтралізації в присутності Politan BN у кількості 3,6 % (у перерахунку на сухий залишок), жирування сумішшю препаратів Sulphirol C та CMX 473 у співвідношенні 70:30 при загальній витраті жиру 5,0 % (у перерахунку на 100 %-ий жир), додублювання-наповнювання Retanal LMV 100 у кількості 4,5 % (у перерахунку на сухий залишок). Це дозволяє розширити асортимент хімічних матеріалів для рідинного оздоблення та підвищити ефективність виробництва (умовний економічний ефект становить 9,22 грн. на 1 м² готової продукції за рахунок більш раціонального використання сировинних та матеріальних ресурсів, при цьому вихід шкіри за площею підвищується на 1,8 %, а її сортність – на 0,7 %); покращити фізико-механічні, гігієнічні та технологічні властивості отриманих натуральних шкір; зменшити шкідливе навантаження на навколишнє середовище. Технологія пройшла виробничі випробування у ПрАТ «Чинбар» (м. Київ) і готова до впровадження на шкіряних підприємствах України.

4. Розроблено уніфіковану технологію виробництва шкіри Краст із двостадійним використанням синтетичних полімерних матеріалів – похідних малеїнової та акрилової кислот під час хромполімерного дублення та рідинного оздоблення, що дозволяє покращити показники якості шкіри та уможливити скорочення тривалості оброблення на 20 %, зменшення витрати барвників, мінеральних і рослинних дубителів на 25-50 %, підвищення сортності та виходу Красту за товщиною на 1,4 %, а за площею на 0,3 %, суттєве покращення складу відпрацьованих робочих розчинів.

5. Досліджено вплив умов отримання натуральних шкір для верху взуття на їх технологічні властивості. Встановлено, що порівняно з відомими обидві розроблені технології – рідинного оздоблення шкір з козлини та уніфікована виробництва Красту зі шкур ВРХ – покращують технологічні властивості матеріалу, оскільки підвищують рівномірність розподілу у різних напрямках шкіри відразу декількох фізико-механічних показників: міцності

шкіри в цілому відповідно на 78,3 і 14,5 %, міцності лицьового шару відповідно на 58,5 і 14,8 %, подовження під час напруження 10 МПа на 28,0 і 23,6 %. Це позитивно впливатиме на розкладку деталей, процент використання шкір та кількість відходів при розкрої.

6. Визначено вплив методу дублення шкір на їх формостійкість. Встановлено, що найвищий показник формостійкості (92 %) демонструють шкіри хромового дублення, шкіри інших методів виявляють нижчу, хоча й достатньо високу формостійкість (на рівні 82–89 %). Висока формостійкість шкір для верху взуття різних методів дублення досягається за умов волого-теплого оброблення: при зволоженні перед технологічною операцією формування не менше, ніж на 5 %, і температурі теплової фіксації не більшої за 80 °С. Встановлено покращення на 7 % показника формостійкості натуральної шкіри, виготовленої за новою технологією рідинного оздоблення шкір хромового дублення для верху взуття з козлини з використанням сучасних ефективних синтетичних матеріалів у порівнянні з контрольними шкірами.

7. Встановлено раціональні параметри формування заготовки верху взуття з Красту, отриманого за уніфікованою технологією: відносна вологість матеріалу заготовки 16 %; температура теплового впливу 60 °С; тривалість теплового впливу 4 хв.

8. Визначено вплив умов виготовлення на фізико-механічні, гігієнічні та теплофізичні властивості шкір:

– альдегідний метод дублення забезпечує формування однорідної пористої структури шкіри на різних топографічних ділянках з гарним комплексом теплофізичних властивостей; хромовий метод забезпечує формування шкіри із задовільними теплофізичними, але гарними фізико-механічними властивостями. Тому шкіри альдегідного дублення рекомендовано використовувати для *осінньо-весняного та зимового*, а хромового – для *літнього взуття*;

– рідинне оздоблення, яке передбачає полімерне оброблення після нейтралізації при витраті полімеру 1,0 % і температурі 30 °С, покращує показники паропроникності та пористості шкір, що дає змогу рекомендувати такі умови для виготовлення шкір для *літнього взуття*; при витраті полімеру 6,0 % і температурі 50 °С тепловий опір шкір збільшується у 1,2 рази, тому такі умови рекомендовано для виготовлення шкір для *зимового взуття*.

9. Оцінено здатність шкіри хромового дублення для верху взуття, виготовленої з козлини за певних умов рідинного оздоблення, відповідати функціонально-експлуатаційним вимогам до взуття людей похилого віку: приймати задану форму під час формування взуття, зберігати її при експлуатації, приформовуватися до стопи та забезпечувати тепловий комфорт. Встановлено покращення показників дослідних зразків шкіри у порівнянні з показниками зразків контрольної групи: так, подовження під час напруження 10 МПа підвищується на 5 %, залишкове подовження при

напруженні 10 МПа – на 3,7 %, пластичність – на 7,9 %, формостійкість – на 7 %, паропроникність – на 0,22 мг/см² · год, пористість – на 3,5 %, коефіцієнт теплового опору – на 3·10⁻³ м² · К · Вт⁻¹, коефіцієнт теплопровідності – на 10·10⁻³, Вт · м⁻¹ · К⁻¹.

10. Розроблені конструкції й удосконалені технологічні процеси виготовлення взуття та взуттєвих виробів з отриманих за новими технологіями шкір для верху взуття з покращеними властивостями забезпечують функціонально-експлуатаційні та технологічні вимоги до взуття людей похилого віку. Новизна технічних рішень підтверджена трьома патентами України на корисну модель і двома актами впровадження у виробництво.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Реалії та вектори розвитку легкої промисловості України. *Легка промисловість*. 2016. №1. С.2–6.
2. Андреева О. А., Грищенко І. М., Зварич І. Т. Особливості шкіряно-хутрової сировини : Монографія. Київ : Світ Успіху, 2018. 416 с.
3. Шкіряно-взуттєва промисловість. Веб-сайт. URL: <http://lib.chdu.edu.ua/pdf/pidruchniku/7/124.pdf> (дата звернення 11.09.19).
4. Ізовіт Т., Науменко І. Тенденції розвитку українського ринку виробництва шкіри. *Легка промисловість*. 2015. № 4. С. 2–4.
5. Лисенко Н. В., Омельченко Н. В. Шляхи покращення споживних властивостей шкір для взуття спеціального призначення. *Товарознавство та інновації*. 2012. Вип. 4. С. 280–285.
6. Ключева І. М., Бекк М. В. Отечественная обувь вчера и сегодня. *Эко*. 2012. №3. С. 154–157.
7. Гаркавенко С. С. Розвиток наукових основ проектно-технологічних робіт на стадії створення конкурентоспроможної продукції : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук : 05.19.06. Київ, 2009. 37 с.
8. Половников І. І., Губа Л. М. Досвід формування споживчих властивостей взуття спеціального призначення. Сучасне матеріалознавство та товарознавство : теорія, практика, освіта : зб. тез міжнар. наук.-практ. інтернет – конф., м. Полтава, 25–26 березня 2015 року. Полтава : ПУЕТ, 2015. С.106–109.
9. Олійникова В. В., Бабич А. І., Луканюк Я. С., Марущенко О. В. Вимоги до матеріалів верху, низу, конструкції та технології виготовлення спеціального взуття. *Легка промисловість*. 2009. № 3. С. 14–15.
10. Половников І. І. Андрушак В. І., Беднарчук М. С. Дослідницькі технології у виробництві спеціального взуття : Монографія. Львів : Видавництво Львівської комерційної академії, 2014. 368 с.
11. Никитина Л. Л., Гаврилова О. Е.. Современные полимерные материалы и эргономические свойства обуви. *Вестник технологического университета*. 2012. Том.15, №14. С. 139–142.
12. Классификация и ассортимент натуральных кож для обуви. Веб-сайт. URL: https://znaytovar.ru/s/Klassifikaciya_i_assortiment_na.html (дата звернення 11.09.19)
13. Штучна шкіра для взуття. Веб-сайт. URL: <https://iskozh.com.ua> (дата звернення 11.09.19)
14. Тихонова Н. В., Жуковская Т. В., Махоткина Л. Ю. Натуральные и синтетические полимеры в современном производстве обуви. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. №9. С. 369–372.
15. Karkalića R. M., Radulović J. R., Jovanović D. B. Characteristics of polyurethane and elastomer parts for shoe industry produced by liquid injection molding technology. *Vojnotehnički glasnik. Military technical courier*. 2017. Vol. 65. Issue 4. P. 948–967.
16. Никитина Л. Л., Гаврилова О. Е.. Перспективные полимерные

материалы в производстве обуви. *Вестник технологического университета*. 2012. Том 15, №15. С. 192–194.

17. Ibragimov A. T., Maksudova U. M. Raphikov A. S. Obtaining and physical-chemical properties of polymeric materials for shoe soles. *European journal of analytical and applied chemistry*. 2016. №2. P. 9–12.

18. Никитина Л.Л. Жуковская Т. В., Галялутдинова Р. М. Полимерные материалы в обуви с улучшенными эргономическими характеристиками. *Вестник технологического университета*. 2012. Т.15, №7. С.121–124.

19. Тихонова Н. В., Абдуллин И. Ш., Махоткина Л. Ю., Жуковская Т. В. Изменение формоустойчивости обуви с верхом из натуральной кожи под действием ВЧ-плазмы пониженного давления. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. №9. С. 369–372.

20. Jucyte A, Valeika V, Sirvaityte J, Beleska K, Valeikiene V. Peculiarities of Fatliquor Emulsion Preparation Adding Essential Oils and the Fatliquoring Effect on Leather Properties. *Key Engineering Materials*. 2016. Issu 706. 89–93.

21. Valeika V., Beleska K., Sirvaityte J. Alkali-free method of hide preparation for tanning. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 29, n. 2. P.315–323.

22. Nikonova A, Andreyeva O, Maistrenko L. Investigation of the properties of polymer-titanium tanned leather : Proceedings of the 6th International Conference «ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems», 2016. P.369–374.

23. Marukhlenko M. Mokrousova O., Okhmat O. New Tanning Agent with Montmorillonite for Leather Manufacturing. *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 267. P. 52–57.

24. Marukhlenko M. O., Palamar V. A., Mokrousova O. R. Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite. *Materials Science and Engineering : IOP Conference Series*. 2015. Vol. 111. P. 1–8.

25. N. Pervaia, O. Andreyeva, L. Maistrenko. The rationale behind using natural polymeric materials in shoe production. *Materials Science and Engineering : IOP Conference Series*. 2019. Vol. 500. P. 1–6.

26. Шкіра гідрофобна Водограй. Веб-сайт. URL: <http://chinbar.kiev.ua> (дата звернення 11.09.19)

27. ГОСТ 485-82. Юфть для верха обуви. Технические условия. [Дата введения 1983-07-01]. 1983. 24 с. (Информация и документация)

28. ОСТ 17-317-74. Кожа юфтевая для верха обуви хромового дубления термостойкая. [Дата введения 1974-07-01]. 1974. 24 с. (Информация и документация)

29. ДСТУ 2726-94 (ГОСТ 939-94). Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ, 1996. 19 с.

30. ГОСТ 28422. Кожа для верха обуви военнослужащих. [Дата введения 1991-01-01]. 1991. 6 с. (Информация и документация)

31. ISO 3376:2011. Leather. Physical and mechanical tests. Determination

of tensile strength and percentage extension. [Publication date 2011-12]. Technical Committee: IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. 2011. P.5.

32. ISO 14268:2012. Leather. Physical and mechanical tests. Determination of water vapour permeability. [Publication date 2011-12]. Technical Committee: IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. 2011. P.7.

33. ISO 5403-1:2017. Leather. Determination of water resistance of flexible leather. Part 1: Repeated linear compression (penetrometer). [Publication date 2017-12]. Technical Committee: IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. 2011. P.5.

34. ISO 2417:2016. Leather. Physical and mechanical tests. Determination of the static absorption of water. [Publication date 2016-02]. Technical Committee: IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. 2017.

35. Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра: монографія. Київ : Наукова думка, 2007. 190 с.

36. Первая Н. В., Андреева О. А, Майстренко Л. А. Обґрунтування доцільності використання штучних шкір для виготовлення взуття. *Легка промисловість*. 2018. №2 (253). С. 32–37.

37. Веб-сайт. URL: <https://www.mobihealthnews.com/tag/grand-view-research> (дата звернення 11.09.2019)

38. Штучна шкіра для взуття. Веб сайт. URL: iskozh.com.ua (дата звернення 11.09.2019)

39. Борозна В. Д. Радюк А. Н. Комплексная оценка свойств искусственных кож. *Дизайн и технологии*. 2015. № 50 (92). С. 47–51.

40. Обрізан В. А. Розробка конструкції і технології виготовлення спеціального взуття литтєвого методу кріплення із застосуванням нових матеріалів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.19.06. Київ, 2007. 24 с.

41. Черепакіна Р. З. Розробка спеціального взуття для шахтарів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.19.06. Київ, 2005. 20 с.

42. Лобанова Г. Є. Розробка технології виготовлення деталей із нових композиційних матеріалів для спеціального взуття : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.19.06. Київ, 2009. 21 с.

43. Ковальчук М. І. Огляд ринку матеріалів, які використовують у виробництві спеціального взуття. *Товарознавчий вісник : Збірник наукових праць*. Луцьк : ЛНТУ, 2011. С. 119–123.

44. Бекашева А. С. Характеристики и свойства экокожи – материала, имитирующего натуральную кожу. *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18, № 16. С. 134–136.

45. Бекк Н. В. Кошелева О. Э., Володин В. А., Махоткина Л. Ю. Изучение свойств композиционной кожи. *Вестник Казанского*

технологического университета. 2013. № 6. С. 106–108.

46. Cao H., Wool R. P., Bonanno P., Dan Q., Kramer J., Lipschitz S. Development and evaluation of apparel and footwear made from renewable bio-based materials. *International journal of Fashion Design, Technology and Education*. 2014. Vol. 7, No. 1. P. 21-30.

47. Зурабян К. М., Краснов Б. Я., Бернштейн М. М. Материаловедение изделий из кожи. Москва : Легпромбытиздат, 1988. 416 с.

48. ГОСТ 9333-70. Кирза обувная. Технические условия. [Дата введения 1970-07-01]. 1970. 24 с. (Информация и документация)

49. ГОСТ 9277-79. Шарголин. Технические условия. [Дата введения 1977-07-01]. 1977. 18 с. (Информация и документация)

50. ТУ 17-21-384-84. Винилискожа-Т обувная монолитная, пористая, пористо-монолитная. [Дата введения 1984-07-01]. 1984. 21 с. (Информация и документация)

51. Fordzyun Y., Andreyeva O., Maistrenko L.. Level of comfort: artificial and natural shoe materials. A comprehensive assessment . *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 559. P. 25–30.

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

53. Куциди Д. А. Предупреждение и устранение дефектов кож. Москва : Легпромбытиздат, 1990. 144 с.

54. Островская А. В., Абдуллин И. Ш., Литфуллина Г. Г. Химия и технология кожи меха : Теоретические основы : Учеб. пособ. Москва : Издат. Юрайт, 2017. 162 с.

55. Перчаткина В. Г. Ассортимент поверхностно-активных веществ и красителей для обработки кожи. *Вестник Казанского технолог. ун-та*. 2012. Т.15, №16. С. 36–38.

56. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Москва : Гизлегпром, 1953. 795 с.

57. Manich A., Varenys J., Martínez L. etc. Effect of Fatliquoring on Leather Comfort. *JALCA*. 2017. Vol. 112 (10). P. 347–326.

58. Sathish M., Subramanian B., Rao J. R., Fathima N. N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. Vol. 114(3). P. 94–102.

59. Fuck W. F., Gutterres M., Marcílio N. R., Bordingnon S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr(VI) in leather. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 28(2). P. 221–228.

60. Jin L., Wang Y., Zhu D. Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 284-286. P. 1925–1928.

61. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. 103(11). P. 363–369.

62. Склад для додублювання-наповнювання шкір: пат. 33051 Україна: МПК

С14С 3/00, С14С 9/00/ Глубіш П. А., Тесля О. П., Кернер О. М., Кістечко І. М., Дмитришина І. В., Вітушко Н.В./ заявл. 04.02.2018; опуб. 10.06.2018. Бюл. №24.

63. Ballús O., Palop R., Noguera L., Micó, R. Influence of an amphoteric retanning agent on the properties of leather. *33rd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies : Part II, XXXIII IULTCS Congress, 2015.*

64. Chao W.U., Yunhang Z., Xuepin L., Wenhua Z., Bi S. Effect of retanning agents on dry heat resistance of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2013. Vol.108(8). P. 294–299.

65. Cheng F., Jiang L., Chen W., Gaidau C.C., Miu L. Influence of retanning materials with different properties on the flammability of leather : Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Materials and Systems, ICAMS, Bucharest, Romania, September 27th-29th, 2012. Bucharest : INCDTP-ICPI, 2012. P. 101–106.

66. Yunhang Zeng, Ying Song, Jing Li, Wenhua Zhang¹ and Bi Shi. Visualization and Quantification of Penetration. Mass Transfer of Acrylic Resin Retanning Agent in Leather using Florescent-Tracing Technique. *JALCA.* 2016. Vol. 111(11). P. 398–405.

67. Saiqi Tian, Peikun Zhang, Haojun Fan, Yi Chen, Jun Yan, Bi Shi. Polyurethane-based retanning agent with fluorescent effect. *JALCA.* 2016. Vol. 111(4). P.148–154.

68. Mohan Vedhanayagam, Tewodros Kassa Teddy, Kalarical Janardhanan Sreeram, Jonnalagadda Raghava Raoa, Balachandran Unni Naira. Value added leather auxiliaries from paper and pulp industry waste. *JALCA.* 2015. 110(9). P. 295–301.

69. Ramana Reddy G.V., Saravanan P., Premkumar D., Sugumar R.W. Microemulsion copolymers for retanning applications on leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2008. 103(4). P. 144–150.

70. Sathish M., Mohammad Jamal Azhar Z., Aravindhana R., Sreeram, K.J., Raghava Rao J. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2016. 111(2). P. 44–52.

71. Xie H., Sun Q., Liao X., Shi B. Melamine glyoxal resin as a tanning agent – Preparation and application. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2014. 98(1) P. 17–22.

72. Sun X., Jin Y., Lai S., Du W. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties. *Journal of Cleaner Production.* 2018. 175. P. 199–206.

73. Zhang P., Xu P., Fan H., Zhang Z., Chen Y. Phosphorus-nitrogen flame retardant waterborne polyurethane / graphene nanocomposite for leather retanning. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2018. 113(5). P. 142–150.

74. Zou X., Lan Y., Zhang Q., Zhan X. Synthesis and mechanical properties of polyacrylic acid resin retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2014. 98(3). P. 127–130.

75. Jaisankar S.N., Gupta S., Lakshminarayana Y., Kanakaraj J., Mandal A.B. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2010. 105(9). P. 289–296.

76. Lu S.-H., Liu G., Ma Y.-F., Hu J., Zhang G.-Y. Study on preparation and properties of copolymer of p-hydroxy benzoic acid and sulfanilic acid with HRP catalysis. *Gongneng Cailiao / Journal of Functional Materials*. 2010. 41(8). P.1427–1431.

77. Zou X., Wu H., Ye Q. Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent. *Shiyou Huagong / Petrochemical Technology*. 2009. 38(12). P.1327–1330.

78. Thanikaivelan P., Mohan C.R., Saravanabhavan S., Rao J.R., Nair B.U. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning : Part 1. Benchmarking for the evolution of a single syntan system. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. 102(10). P. 306–314.

79. Gutterres M., Da Silva I.V. Leather retanning with hydrolysed protein. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2010. 105(6). P. 195–202.

80. Способ додубливання кожевенного полуфабриката: пат. РФ 2102489: МПК С14С 3/10 / Чеченев Л.А., Баяндин В.В., Кленовская Н.В., Живова З.К., Уварова Н.Н./ заявл. 22.08.1996 ; опуб. 20.01.1998. Бюл. № 31.

81. Сатанарайан Паніграхі. Застосування колагенвмісних продуктів, модифікованих триетаноламіном, у виробництві шкір : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.19.05. Київ, 1999. 17 с.

82. Li, C., Taotao, Q., Li, X., Longfang, R., Xuechuan, W. Preparation and application of collagen-based water borne polyurethane retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(3). P. 149–154.

83. Wang X., Zhang T., Ren L., Qiang T. Preparation and characterization of modified protein retanning agent based on leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2016. 100 (3). P. 136–141.

84. Тегза М.М. Андреєва О. А. Дослідження препаратів колагену. *Вісник ХНУ*. 2011. № 4. С. 128–131.

85. Su D., Wang K., Chen X. Preparation of protein retanning agent by grafting modification of collagen hydrolysate extracted from chrome shavings : 32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, IULTCS-2013, 2013.

86. Zarlok J., Kowalska M., Smiechowski K. Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1) P. 21–26.

87. Bacardit A., Shendryk A., Morera J.M., Bou J., Ollé L. Determination of functional groups of humic derivatives as tanning-retanning agents. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2011. 95(6). P.259–262.

88. Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С. Хімія і фізика горючих копалин : монографія. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 600 с.

89. Первая Н. В., Андреєва О. А., Ніконова А. В., Сорока Ю. Ф., Лагодна К. М. Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей сучасних препаратів для жирування шкіряного напівфабрикату. *Легка промисловість*. 2018. № 3. С. 54–58.

90. Лисенко Н. В. Товарознавча оцінка шкір із гідрофобною обробкою для взуття спеціального призначення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.18.08. Львів, 2015. 57 с.
91. А. с. СССР № 1433984, МПК С14С 9/02. Способ жирования кож / Львова А. Н., Хорикова Е. С., Типтева Г. Н., Шифрин И. Г., Минаева Л. В., Медведев В. В., Григорьева Г. А., Лищук В. И. заявл. 19.11.1986 ; опубл. 30.10.1988.
92. New products unveiled at Stahl's new lab extension. *Leather Int.* 2009. № 4790, V. 211. P. 32.
93. New fatliquor for soft articles from TFL . *World Leather.* 2011. 24 (2) P. 6.
94. Pocket Book for the Leather Tehnologist. Веб-сайт. URL : <https://dokumen.tips/documents/pocket-book-for-the-leather-technologists.html> (дата звернення 11.09.2019)
95. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник. Київ: Фенікс, 2009. 580 с.
96. Leather softening technology. *IDC Leder und Haute Markt.* 2009. № 1. P. 38.
97. Мокроусова О. Р. Сучасні напрями енергозбереження в технологіях виробництва шкіри. *Вісник КНУТД.* 2013. № 6. С. 205–211.
96. Мокроусова О.Р., Ковтуненко О.В., Данилкович А.Г. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей шкір. *Вісник КНУТД.* 2008. № 5. С. 212–217.
99. Мокроусова О.Р. Смаховські К. Високодисперсні мінерали як емульгатори природних жирів та олій в емульсійному жируванні шкір. *Вісник Хмельницького національного університету.* 2008. № 6. С. 172–176.
100. Мокроусова О.Р. Нанокпозиційні гідрофобні матеріали у виробництві шкір для верху взуття. *Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. Легка промисловість.* 2008. № 5. С. 56–60.
101. Состав для жирования кож : пат. РФ 2225448 : МПК С14С 9/00. / Кленовская Н. В, Кленовский Д. В., Чепыгова О. И., Галушкина Т. А., Львова А. Н. / заявл. 25.04.2003 ; опубл. 10.03.2004.
102. А. с. СССР № 704989, МПК С14С 9/02. Состав для жирования кож / Купченко М. Ф., Сучков В. Г., Левенко Л. И., Казанцев Ю. Е., Левченко О. А. ; заявл. 16.11.1977 ; опубл. 05.01.1980.
103. Состав для жирования кож : пат. РФ 2206621 : МПК С14С 9/02. / Морозов Ю. Д., Евдокимова А. В., Ягафарова И. И. / заявл. 05.08.2002 ; опубл. 20.06.2003.
104. Tawfik H. M., Gasmelseed Dr. G. A., Faki E. F. Mohammed. Using characterization and synthesis of fatliquor from sudanese castor oil. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology.* 2017. Vol. 6 (2). P. 11–16.
105. Ariful Hai Quadery, Md. Tushar Uddin, Md. Abdul Kashem Azad, Murshid Jaman Chowdhury, Amal Kanti Deb, Md. Nazmul Hassan. Fatliquor preparation from Karanja seed oil (*Pongamia pinnata L.*) and its application for leather processing. *Journal of Applied Chemistry.* 2015. P. 54–58.
106. Wang C., Feng S., Wu J. Preparation of organosilicone modified palm oil

fatliquor. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2011. 106 (5). P. 161–169.

107. Мокроусова О. Р., Ковтуненко О. В., Касьян Е. Є. Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва. *Екологічна безпека.* 2012. 2(14). С. 93–97.

108. Склад для оброблення шкіряного напівфабрикату : пат. 23194 Україна : МПК С14С 9/00. / Олійник М. М., Мокроусова О. Р. ; заявл. 27.12.2007 ; опубл. 10.05.2007.

109. Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів. *Вісник КНУТД.* 2009. № 2. С. 71–78.

110. А.с. СССР № 1688585, МПК С14С 9/02. Состав для обработки кожевенного полуфабриката / Думнов В. С, Титов О. П, Раднаева В. Д, Васильева Г. Д, Вампилова С. В. ; заявл. 01.12.1988 ; опубл. 10.12.1995.

111. Способ обработки кож : пат. 2112043 РФ: МПК С14С 9/00, 9/02. / Чурсин В., Львова А. Н., Кунц М., Шлык Г., Кривошеева Н. ; заявл. 03.07.1997 ; опубл. 27.05.1998.

112. Спосіб оброблення шкур тварин : пат. 91595 UA : МПК С14С 9/00. / Гайслер Х., Маркуссон А., Андреассен Й., Картхойзер Й. ; заявл. 01.02.2007 ; опубл. 10.08.2010.

113. Способ жирования кож : пат. 2401865 Россия : МПК С14С 9/02, С14С 5/00, С14С 1/08. № 2008137588/12 ; заявл. 27.03.10 ; опубл. 20.12.10, Бюл. № 29. 4 с.

114. Состав для жирования кож : пат. 2096469 РФ : МПК С14С 9/02. / Слободских Л. В., Зиновьева В. С., Тарханов Я. И. ; заявл. 04.03.1992 ; опубл. 20.11.1997.

115. Способ жирования кожи с окрашивающим эффектом : пат. 2178466 РФ : МПК С14С 9/02. / ООО«ЭКОХИМ-2000» ; заявл. 22.07.1999 ; опубл. 20.01.2002.

116. Способ выработки кож : пат. 2132882 РФ : МПК С14С 9/00,9/02. / Горбатов С. В., Шитова Э. А., Меньшиков Б. И., Тихвинская Н. П., Студеникин С. И. ; заявл. 07.08.98 ; опубл. 10.07.99.

117. Спосіб оброблення шкіряного напівфабрикату хромового дублення : пат. 115609 Україна : МПК С14С 1/06, 3/06. / Данилкович А. Г. ; № а 2016 01466 ; заявл. 18.02.16 ; опубл. 27.11.17, Бюл. № 22.

118. Спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації шкіри : пат. 70418 Україна : МПК С14С 3/00. / Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Омельченко Н. В. ; № u 2011 13852 ; заявл. 24.11. 11 ; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11.

119. Лагодна К. М., Сорока Ю. Ф., Андреєва О. А. Сучасні розробки з удосконалення жирування шкір : зб. тез III міжнарод. науково-практ. семінару «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва», 7 грудня 2017 р., Київ : КНУТД, 2017. С. 59–60.

120. Способ жирования кожи : пат. 2601292 РФ : МПК С14С 9/00, 9/02. / Акбарова С. Р., Шалбуев Д. В., Таджиходжаев З. А., Шамсиева М. Б., Содиков Н. А., Кодиров Т. Ж., Жумаева Г. Т., Тошев А. Ю. заявл. 06.05.15 ; опубл. 27.10.16.

121. Fettungsmittel zur flamm-widrigen Ausrüstung von Leder : Заявка на патент Германии : МКИ С14С 9/02. / Hansel J.-G., Mauerer O, Burgess D., Wolf K.-H. заявл: 27.10.2006 ; опубл. 30.04.2008.

122. Беднарчук М. С. Товарознавчі аспекти формування національного ринку взуття: монографія. Львів : Вид-во ЛКА, 2009. 476 с.

123. Попович Н. І. Нові напрямки вдосконалення споживчих властивостей спортивного взуття. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2011. №4. С.101–106.

124. Либа В. П. Теорія і практика проектування комфортного взуття : дис. д-ра техн. наук : 05.19.06. Київ, 1998.

125. Рибальченко В. В., Коновал В. П., Хом'як М. Є., Шевченко Г. І. Матеріалознавство виробів легкої промисловості: підручник. Київ : КНУТД, 2008. 320 с.

126. Shariatmadari M. R., English R., Rothwell G. Finite Element study into the effect of footwear temperature on the forces transmitted to the foot during quasi- static compression loading. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Sydney; Australia; 19 July 2010 through 23 July 2010. 2014. Volume 10. Issue 1.

127. Yick K.-L., Yu A., Li P.-L. Insights into footwear preferences and insole design to improve thermal environment of footwear. *International Journal of Fashion Design, Technology and Education*. 2019.

128. Serweta W., Matusiak M., Olejniczak Z., Lasoń-Rydel M. Analysis of thermal insulation properties of selected material packages for footwear uppers [Badanie właściwości termoizolacyjnych wierzchnich i wyściółkowych wybranych kompozycji materiałów obuwniczych]. *Przegląd Włokienniczy*. 2018. Volume 72. Issue 8. P. 39–43.

129. Lim G. Y., S. Do Lee, D. C. Lee, Y. S. Kim. Study of comfortableness relative to emotional characteristic of outer - inner cover of sport shoes. *Proceedings of the Annual Meeting of Japan Ergonomics Society*. 2002. P. 94–97.

130. Kuklane K., Holmer I., Havenith G.. Validation of a model for prediction of skin temperatures in footwear. *Journal of Physiological Anthropology and Applied Human Science*. 2000. 19(1). P.29–34.

131. Stachowska-Kaźmierczak A., B. Skrzyńska. Ocena właściwości termoregulacyjnych obuwia wykonanego metodą bezpośredniego wtrysku tworzyw spodowych. *Przegląd Skórzany XLIII*. 1988. P. 262–266.

132. Diebschlag W. Die Druckverteilung und der Fußsohle des Menschen im Stehen und Gehen, barfuß und im Schuh. *Zeitschrift für Orthopädie*. 1982. P. 814–820.

133. Smith C.J., Machado-Moreira C.A., Plant G., Hodder S., Havenith G., Taylor, N.A.S. Design data for footwear: Sweating distribution on the human foot. *International Journal of Clothing Science and Technology*. 2013. 25 (1). P. 43–58. doi: 10.1108/09556221311292200

134. Kuklane K. Footwear for cold weather conditions. *Handbook of Footwear Design and Manufacture*, 2013. P. 283–317. doi: 10.1533/9780857098795.4.283

135. Савчин М.В., Василенко Л.П. Вікова психологія: навчальний

посібник. Київ: Академвидав, 2005. С. 323–324.

136. Angela Brenton-Rule, Annie Walsh, Sandra Bassett, Keith Rome. The evaluation of athletic footwear on postural stability in older adults: an exploratory study. *Journal of Foot and Ankle Research*. 2011. P.11

137. Пономарева И.П., Дьякова Е.М., Сотников К.А., Крылов Д.В., Ващенко В.А. Анатомо-физиологические особенности стопы и причины развития ее возрастных изменений. *Фундаментальные исследования*. 2014. № 7 (часть 4). С. 776–780.

138. Menant J.C., Steele J.R., Menz H.B., Munro B.J., Lord, S.R. Optimizing footwear for older people at risk of falls. *Journal of Rehabilitation Research and Development*. 2008. Vol. 45, Iss.8. P. 1167–1182.

139. Первая Н.В., Іваницька М.Г. Розробка взуття для людей похилого віку з урахуванням етіологічних факторів. *Вісник ХНУ*. №6. 2016. С. 108–111.

140. Рибальченко В. В., Коновал В. П., Дрегуляс Е. П. *Матеріалознавство виробів легкої промисловості. Методи випробувань*. Київ : КНУТД, 2010. 394 с.

141. Abreu M.J., Pereira C.S., Mendonca J.P., Abreu A.P. Design of innovative protective insoles for safety footwear. *International Conference on Engineering, Technology and Innovation, ICE/ITMC 2017: Madeira Island, Portugal; 27 June 2017 through 29 June, 2017*. P. 231–236.

142. Da Silva J.V., Abreu M.J., Costa S.L., Mendonca J.P. A protective safety footwear device simulation and design: An innovative and healthy hybrid component. *International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2015; Houston; United States; 13 November 2015 through 19 November, 2015*. Vol. 2B.

143. Grier T.L., Knapik J.J., Swedler D., Jones B.H. Footwear in the United States Army Band: Injury incidence and risk factors associated with foot pain. *Foot*. 2011. Volume 21. Issue 2. P. 60–65.

144. Khadijah K.S., Haryati H.R., Rahayu K.S., Fauzie A.M., Norhazirah L. Analysis on the effect of personalised insole for prolonged standing industrial workers. *Malaysian Journal of Public Health Medicine*. Volume 18. Issue 2. 2018 P. 24–31.

145. Первая Н.В., Скорик Н.С., Гондарчук П.М. Дослідження розподілу навантаження на стопи людини при використанні акупресурних устілок. *Вісник КНУТД*. № 3 (77). 2014. С. 170–176.

146. Senthil R., Sastry T.P., Saraswathy G., Das B.N., Gobi N. Leather Insole with Acupressure Effect: New Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018. Volume 26. Issue 1. P. 175–182.

147. Ławińska K., Serweta W., Modrzewski R. Qualitative evaluation of the possible application of Collagen fibres: Composite materials with mineral fillers as insoles for healthy footwear. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2018. Volume 26. Issue 5. P. 81–85.

148. Serweta W., Olejniczak Z., Woźniak B. Analysis of insole material impact on comfort during physical exertion. *Fibres and Textiles in Eastern*

Europe, 2018, Volume 26, Issue 2, P. 100–103.

149. Основи методології та організації наукових досліджень : навч. посіб. / за ред. А. Є. Конверського. Київ: Центр учбової літератури, 2010. 352 с.

150. Важинський С. Е., Щербак Т. І. Методика та організація наукових досліджень : навч. посіб. Суми : СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2016. 260 с.

151. Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. Москва, 1982. 312 с.

152. Еремина И.А., Иванова Р.А. Технический анализ и контроль кожевенного производства. Москва, 1989. 240 с.

153. Данилкович А.Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра. Київ, 2006. 340 с.

154. Нагорнов Ю. С., Ясников И. С., Тюрков М. Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Тольятти: ТГУ, 2012. 58 с.

155. Hamilton D. K., Wilson T. Scanning optical microscopy by objective lens. *Scanning, Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1986. No 19. P. 52–54.

156. Кларк Э. Р., Эберхард К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. Москва : Техносфера, 2007. 375 с.

157. Криштал М.М., Ясников И.С. и др. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. Москва : Техносфера, 2009. 208 с.

158. Гочжун Цао, Ин Ван. Наноструктуры и наноматериалы : синтез, свойства и применение. Москва : Научный мир, 2012. 515 с.

159. Микроскоп поляризационный ЛОМО ПОЛАМ Л-213М URL : <http://www.lomo-microsystems.ru/Polam-L213M.html> (Дата звернення 17.05.2018).

160. Холоднов В. А., Лебедева М. Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel. Санкт-Петербург, 2005. 220 с.

161. Selime Menteş Çolak, Nilgün Özdi, Mustafa Ekinci, Ömer Kaplan. Thermophysiological comfort properties of the leathers processed with different tanning agents. *TEKSTİL ve KONFEKSİYON*. 2016. 26(4). P. 436–443.

162. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Laboratoře a přístroje URL : <http://www.ft.tul.cz/katedry/katedra-hodnoceni-textilii/laboratore-a-pristroje> (Дата звернення 12.03.2018).

163. Максина З. Г., Загайгора К. А., Фурашова С. Л., Башмакова М. П. Исследование физико-механических свойств кож для верха обуви и их технологическая пригодность. *Техническое регулирование : базовая основа качества товаров и услуг*. Шахты, 2008. С. 146–148.

164. Первая Н. В. Оцінювання формостійкості шкіряних матеріалів для верху взуття. *Вісник КНУТД*. 2019. №3 (134) С. 62–72.

165. Первая Н. В. Аналіз методів та приладів для визначення

теплофізичних властивостей матеріалів для взуття. *Вісник КНУТД. Технічні науки.* № 6 (114). 2017. С. 96–106.

166. Адигезалов Л.И., Шварц А.С. Интенсифицированные методы сушки обуви. Москва : Легк. индустрия, 1974. 136 с.

167. SENSORA, 1990. “Instruction manuals of the Alambeta, Permetest instruments”, SENSORA Liberec Registered Company, Czech. Republic.

168. Кичева Н. С., Машина С. А., Яблонский О. П., Кузьмичев О. В., Крутецкая В. Н., Горячева О. С., Звонкина И. Ю. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. 1. Спектральные методы анализа: учеб. пособие. Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2006. 92 с.

169. Ластухин Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія: підручник. Львів : Центр Європи, 2009. 868 с.

170. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. Москва : Химия, 1985. 230 с.

171. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Москва : Химия, 1976. 472 с.

172. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва, 2012. 55 с.

173. Островская А. В., Абдуллин И. Ш., Литфуллина Г. Г. Химия и технология кожи меха : Теоретические основы : учеб. пособ. Москва : Издат. Юрайт, 2017. 162 с.

174. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. Москва : Легкая индустрия, 1971. 527 с.

175. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. Москва : Легкая индустрия, 1980. 232 с.

176. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL : <https://chem21.info/info/1735926/> (Дата звернення 12.03.2018).

177. Артюхова Л. В., Рущенко Н. М., Зінченко Т. В. Узагальнені критерії якості в задачах багатокритеріальної оптимізації. *Ukrainian Food Journal.* 2000. № 1. С. 98–100.

178. Первая Н. В., Ніконова А. В., Андреева О. А. Оптимізація параметрів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник КНУТД.* 2019. №2 (132). С. 40–51.

179. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем. Київ : Діва, 2008. 324 с.

180. Холоднов В. А., Лебедева М. Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel. Санкт-Петербург, 2005. 220 с.

181. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем: навч. посібник. Київ : Політехніка, 2001. 88 с.

182. Андреева О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук : 05.19.06. Київ, 2005. 45 с.

183. Майстренко Л. А. Розробка технологій виробництва шкіри з

використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.19.06. Київ, 2013. 24 с.

184. Ніконова А. В. Розробка ресурсощадної технології виробництва одягових шкір: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.19.06. Київ, 2018. 24 с.

185. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента. Москва : Легкая индустрия, 1974. 262 с.

186. Первая Н. В., Андреева О. А., Щербань В. Ю. Дослідження технологічних параметрів процесу формування верху взуття. *Вісник ХНУ*. 2020. №1 (281). С. 175–181.

187. Джонсон Н., Лион С. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Т.1. Метод обработки данных. Москва, 1980. 224 с.

188. Животный белок Гелиос-11. URL: <http://tomig.biz-gid.ru/products/unit?pid=181379>. (Дата звернення: 12.03.2019).

189. Шкіряний напівфабрикат. Вет-блү ТУ У 00302391-03-98 [Чинний від 1998–05–05]. Київ : ВАТ УкрНДШП, 1998. 14 с.

190. Manich A. M., Varenys J., Martinez L., Marsal A. Effect of the fatliquoring on leather comfort. Part I: Softness and compressibility of leather. *Journal of AQEIC*. 2014. 65 (4). P. 119–129.

191. Kaussen M. Fatliquoring agent for improving the properties of furniture and automotive leather. *JALCA*. 1998. 93 (1). P. 16–21.

192. Naq M. I.-U., Ayoub R. and other. Synthesis, characterization and application of sulphited castor maleic adduct as an effective leather fatliquor. *Journal - Society of Leather Tehnologists and Chemists*. 2016. 100 (5). P. 263–270.

193. Шебекинская индустриальная химия. Веб-сайт. URL: http://shebkoghim.ru/catalog/himicheskie_preparati_dlya_kozhi/ (дата звернення: 22.08.2018 р.)

194. Smit & Zoon Wet-end. URL: <https://www.smitwet-end.com/products/2.htm> (дата звернення: 02.09.2018 р.)

195. Никонова А. В., Андреева О. А. Исследование свойств новых жирующих материалов для обработки кож. *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование* : Материалы XI Международной научно-практической конференции (Улан-Удэ, Россия, 16-20 ноября, 2015). Улан-Удэ. 2015. С. 26–31.

196. Кубелка В. Жиры, масла и эмульсии и их применение в кожевенном производстве. Москва : Гизлегпром, 1957. 236 с.

197. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. Москва : Колос, 1992. 448 с.

198. Левенко П. И. Жирование и свойства кож. Москва : Легкая индустрия, 1970. 152 с.

199. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. Москва : Химия, 1984. 232 с.

200. Козуб С. М., Козуб П. А., Рудченко С. О., Тишакова Т. С. Методика обробки інфрачервоних спектрів природних жирів. *Актуальні*

проблеми сучасної хімії : тези доп. всеукр. конф. молодих науковців (м. Миколаїв, 20-22 квітня 2017 р.). Миколаїв. 2017. С. 38–39.

201. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва : МГУ, 2012. 55 с.

202. Лирова Б. И. Применение метода колебательной спектроскопии для изучения полимерных систем. Екатеринбург: Издательство Уральского ун-та, 2016. 14 с.

203. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского государственного ун-та, 2009. 95 с.

204. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide. *Spectrochim. Acta. A.* 1968. V. 24, № 8. P. 965–968.

205. Балберова Н. А., Михайлов А. Н., Шуленкова Е. . И., Кутьин В. А. Справочник кожевника (Технология). Москва : Легпромбытиздат, 1986. 272 с.

206. ТУ У 00302391-03-98. Шкіряний напівфабрикат. Вет блюе. Технічні умови. Київ, 1998. 14 с.

207. Михайлов Н. А. Эластичность кожи при деформации растяжения. *Кожевенно-обувная промышленность.* 1979. № 4. С. 24-27.

208. Дрик фон Бер. Оптимизация процесса гидрофобизации кож с помощью Synthol EW 321. *Кожевенно-обувная промышленность.* 2008. № 2. С. 17–20.

209. Островская А. В., Абдуллин И. Ш., Литфуллина Г. Г. Химия и технология кожи меха : Теоретические основы : учеб. пособ. Москва : Изд. Юрайт, 2017. 162 с.

210. Первая Н. В., Андреева О. А., Лошкарьова І. І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету.* 2019. №5(277). С. 126–133.

211. Canudas M., Menna N., Torrelles A., De Pablo J., Morera J. M. Polyacrylate ester-based polycarboxilate (PCE) as a new leather retanning agent. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2019. 114(3). P. 80–88.

212. Song Y., Zeng Y., Xiao K., Wu H., Shi B. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2017.112(4). P. 128–134.

213. Lyu B., Jia L., Ma J., Gao D., Ma D. Effects of chain transfer agents on properties of AA/BA/AM copolymer retanning agents. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2017. 101(1). P. 10–15.

214. Du J., Huang C., Peng B. Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2016. 100(2). P. 67–72.

215. Jin L., Wei Y., Wang Y., Li Y. Preparation and application of an amphiphilic acrylic copolymer as a retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2014. 98(5). P. 222–228.

216. Zou X., Lan Y., Zhang Q., Zhan X. Synthesis and mechanical properties of polyacrylic acid resin retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists.* 2014. 98(3). P. 127–130.

217. Wang X., Fu Y., Qiang T., Ren L. Study on biodegradability of

acrylic retanning agent DT-R521. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2012. 137. P. 319–325.

218. Спосіб обробки шкір: пат. 77275 Україна : МПК С14С 9/00. № u201208223 ; заявл. 05.07.2013; опубл. 11.02.2013, Бюл. №3. 4 с.

219. Zhou J.-B., Li P.-L., Zhou J.-F., Liao X.-P., Shi B. Preparation of formaldehyde-free melamine resin using furfural as condensation agent and its retanning performances investigation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2018. 113(6). P. 198–206.

220. Sun X., Jin Y., Lai S., Du W., Shi L. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 175. P. 199–206.

221. Saleem R., Adnan A., Qureshi F.A. Synthesis and application of formaldehyde free melamine glutaraldehyde amino resin as an effective retanning agent. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2015. 22(1-2). P. 48–55.

222. Saleem R., Adnan A., Qureshi F. A. Synthesis and application of eco-friendly amino resins for retanning of leather under different conditions. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2015. 99(1). P. 8–15.

223. Thanikaivelan P., Mohan C.R., Saravanabhavan S. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning: Part 1. Benchmarking for the evolution of a single syntan system. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. Vol. 102(10). P. 306–314.

224. Kanth S.V., Ramkumar S.C., Chandrasekaran B., Raghava R.J., Nair B.U. Zero formaldehyde syntan. *32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, IULTCS*, 2013.

225. Sathish M., Subramanian B., Rao J.R., Fathima N.N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114(3). P. 94–102.

226. Wang Y.-Z., Li J.-B., Shan Z.-H. A novel synthesized melamine compound for leather making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1). P. 38–42.

227. Xie H., Sun Q., Liao X., Shi B. Melamine glyoxal resin as aretanning agent – Preparation and application. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2014. 98(1). P. 17–25.

228. Ballús O., Palop R., Noguera L., Micó, R. Influence of an amphoteric retanning agent on the properties of leather. *33rd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies : Part II, XXXIII IULTCS Congress*, 2015.

229. Sangeetha S., Fathima N., Sreeram K.J., Raghava Rao J., Nair B.U. Stimuli responsive leathers using smart retanning agents. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2012. 107(6). P. 196–204.

230 Lv S., Hou M. Synthesis and Properties of Phenolic Syntan with HRP catalysis. *Applied Mechanics and Materials*. 2011. 80–81. P. 391–395.

231. Lv S.-H., Liu G., Ma Y.-F., Hu J., Zhang G.-Y. Study on preparation and properties of copolymer of p-hydroxybenzoic acid and sulfanilic acid with

HRP catalysis. *Journal of Functional Materials*. 2010. 41(8). P. 1427–1431.

232. Zhang J., Dong L., Chen M., Cheng H. Utilisation of phenolsulphonic acid to hydrolyse chrome shavings in preparation of composite condensates for leather retanning. *Neurologie und Rehabilitation*. 2018. 24(3). P. 194–199.

233. Андреева О. А., Майстренко Л. А., Ніконова А. В. Дослідження структури та властивостей біотехнологічного колагенвмісного препарату. *Наукові праці НУХТ*. 2018. Том 24(5). С. 39–43.

234. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 743с.

235. Первая Н. В., Андреева О. А. Фізико-хімічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження нових жирувальних препаратів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2019. № 6. С. 81–94.

236. Купцов А. Х., Жижин Г. Г. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Москва : Техносфера, 2013. 696 с.

237. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Москва : Химия, 1984. 232 с.

238. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. *ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems: Proceedings of the 6th International Conference (Bucharest, Romania, October 20th-22nd, 2016)*. Bucharest, 2016. P. 369–374.

239. Первая Н. В., Ніконова А. В., Андреева О. А. Дослідження впливу процесів рідинного оздоблення на властивості натуральної шкіри. *Вісник КНУТД*. 2019. №1. С. 46-55.

240. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем. Київ : Діва, 2008. 324 с.

241. Холоднов В. А., Лебедева М. Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel. Санкт-Петербург, 2005. 220 с.

242. Nataliia Pervaia, Olga Andreyeva, Lesia Maistrenko, Olena Mokrousova, Svitlana Harkavenko, Anna Nikonova. A unified technology of crust leather production using polymeric compounds development. *Leather and footwear journal*. 2019. Vol. 19, No. 3. p. 193-202.

243. Баблюян В. П., Балберова И. А., Еремина И. А. Справочник кожевника (Отделка. Контроль производства). Москва : Легпромбытиздат, 1987. 256 с.

244. Грищенко І. М., Зварич І. Т., Охмат О. А. Технологічне обладнання для виробництва хутра і шкіри в інноваційній економіці : монографія. Київ : Світ успіху, 2018. 272 с.

245. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. Vol. 103(11). P. 363–369.

246. Zou X., Wu H., Q. Ye Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent. *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*. 2009. Vol. 38(12). P. 1327–1330.

247. Лук'янець Л.А., Андреева О.А. Дослідження властивостей нових полімерних матеріалів для шкіряно-хутрового виробництва. Повід. 1. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2009. № 9 (137). С. 208–211.

248. Майстренко Л. А., Андреева О. А. ІЧ-спектроскопічні дослідження желатину, обробленого полімерними сполуками нового покоління. Повід. 2. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2012. № 2 (135). С. 145–147.

249. Olga Andreyeva, Lesia Maistrenko. The investigation of new polymeric compounds for leather treatment. *Acta tehnica corviniensis – Bulletin of Engineering*. 2014. Tome VII. P. 23–26.

250. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Мережко Н. В. Удосконалення рідинних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування сучасних полімерних сполук. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2011. № 4 (60). С. 67–72.

251. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Касьян Е. Є. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки – похідної малеїнової кислоти. Повід. 1. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2011. № 4. С. 88–92.

252. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Долгих В. О. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки – похідної малеїнової кислоти. Повід. 2. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2013. № 2 (70). С. 57–62.

253. Спосіб обробки шкір: пат. 108151 Україна: МПК6 С14С 1/08, С14С3/06. Майстренко Л. А., Андреева О. А. Ніконова А. В., № 201511871 ; заявл. 01.12.15 ; опубл. 11.07.16, Бюл. № 13.

254. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Application of advanced polymeric compounds for development of leather production : IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. 111. P. 1–6. 012024 doi:10.1088/1757-899X/111/1/012024

255. Спосіб обробки шкір: пат. 77275 Україна: МПК6 С14С 9/00. Майстренко Л.А., Андреева О.А. № 201208223 ; заявл. 05.07.12 ; опубл. 11.02.13, Бюл. № 3.

256. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490 LV. URL : <http://www.research.sfu-kras.ru/node/47>

257. Андреева О. А., Майстренко Л. А., Первая Н. В. Екологізація рідинних процесів при виробництві натуральних шкір різного цільового призначення : Матеріали VI Міжнарод. наук.-практ. конф. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (14-15 листопада 2019 р., м. Київ). Україна, Київ : 2019. С. 66-69.

258. Технологічні властивості матеріалів. URL : https://uk.wikipedia.org/wiki/Технологічні_властивості_матеріалів

259. Менчак О. П., Бабич А. І., Лисенко Г. І. Технологія галузі : навч. посіб. для студ. вищих навч. закладів. Київ : КНУТД, 2010. 124 с.

260. Максина З. Г., Загайгора К. А., Фурашова С. Л., Башмакова М. П. Исследование физико-механических свойств кож для верха обуви и их технологическая пригодность. *Техническое регулирование : базовая основа качества товаров и услуг*. Шахты. 2008. С. 146-148.

261. Раяцкас В. Л. Практикум по технологии изделий из кожи : учеб. для студ. высших учеб. заведений. Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1981. 279 с.

262. Зыбин Ю. П. Технология изделий из кожи : учеб. для студ. высших учеб. заведений. Москва : Легкая индустрия, 1975. 464 с.

263. Куприянов М. П., Елен Б. Л., Мореходов Г. А.. Неоднородность кожи и ее целевое использование. Москва : Легкая индустрия, 1975. 166 с.

264. Фукин В. А., Калита А. Н. Технология изделий из кожи: учебник. Ч.1. Москва : Легпромбытиздат, 1988. 272 с.

265. Коновал В. П., Свістунова Л. Т., Олійникова В. В. Технологія взуттєвого виробництва: підручник. Київ: Либідь, 2003. 366 с.

266. Раяцкас В. Л., Нестеров В. П. Технология изделий из кожи: учебник. Ч.2. Москва: Легпромбытиздат, 1988. 320 с.

267. Гуменный Н. А., Рыбальченко В. В. Материалы для обуви и кожгалантерейных изделий: справочник. Киев: Техніка, 1982. 162 с.

268. Байдакова Л. И. Товароведение обувных и пушномеховых товаров: учебник. Киев: Вища школа, 1990. 350 с.

269. Коновал В. П. Теоретичні і практичні основи створення та фіксації форми взуття: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. докт. техн. наук : 05.19.06. Київ, 1998, 40 с.

270. Коновал В. П., Гаркавенко С. С., Свістунова Л. Т. Універсальний довідник взуттєвика. Київ: Ліра, 2006. 719 с.

271. Коновал В. П., Рыбальченко В. В., Хом'як М. Є. Натуральні і штучні матеріали для взуття. Київ: КНУТД, 2005. 217 с.

272. Горбачик В. Е., Дардык В. Ф., Загайгора К. А., Максина З. Г., Фурашова С. Л. Влияние свойств кожи на качество предварительного формования союзки : сб. статей междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики производства изделий из кожи». Витебск: ВГТУ, 2004. С. 202–204.

273. Загайгора К. А., Максина З. Г., Фурашова С. Л.. Исследование влияния увлажнения на формоустойчивость систем материалов. :: сб. статей междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики производства изделий из кожи». Витебск: ВГТУ, 2004. С. 176–179.

274. Козарь О. П. Розвиток наукових основ створення формостійкого взуття з використанням мінеральних композицій: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. докт. техн. наук: 05.18.18. Київ, 2015. 38 с.

275. Калита А. Н. О критерии выбора инженерного решения при проектировании формоустойчивой обуви. *Кожевенно-обувная промышленность*. 1982. № 1. С. 38–40.

276. Якимова Г. П. О поисках эффективных способов формования

заготовки верха обуви с целью повышения их качества. *Техническое регулирование — базовая составляющая управления качеством услуг и изделиями сервиса*: Международ. сб. науч. трудов. Шахты: ЮРГУЭС, 2011. С. 127–129.

277. Абдуллин И. Ш., Махоткина Л. Ю., Тихонова Н. В. Формуемость обувных материалов в процессе плазменной обработки. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2006. № 3. С. 41–42.

278. Абдуллин И. Ш., Тихонова Н. В., Махоткина Л. Ю., Жуковская Т. В. Изменение формоустойчивости обуви с верхом из натуральной кожи под действием ВЧ-плазмы пониженного давления. *Вестник Казанского технолог. университета*. 2010. № 5. С. 112–114.

279. Тихонова Н.В. Научно-технологические основы регулирования формоустойчивости заготовки верха обуви из натуральной кожи с использованием ВЧ плазмы пониженного давления: автор. дисс. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук : 05.19.05. Казань, 2012. 34 с.

280. Раяцкас В. Л. Прохоров В. Т., Осацкая Н. В., Прохорова Е. В. Разработка рекомендаций по повышению конкурентоспособности изготовленной обуви предприятиями ЮФО. *Техническое регулирование — базовая составляющая управления качеством услуг и изделиями сервиса*: Международ. сб. науч. трудов. Шахты: ЮРГУЭС, 2005. С. 22–25.

281. Нестеров В. П. Автоматизированная система проектирования технологических процессов производства обуви. Москва : Легк. индустрия, 1979. 197 с.

282. Цибизова Е. М., Калита А. Н., Рябинкин С. И. Алгоритм прогнозирования формоустойчивости обуви. *Известия вузов. Технология легкой промышленности*. 1983. № 1. С. 55–57.

283. Коновал В. П., Якубова Л. В. Системный подход к исследованию операций термофиксации формы обуви. *Известия вузов. Технология легкой промышленности*. 1983. № 6. С.77–81.

284. Файбишенко М. А. Влияние различных факторов на формоустойчивость обуви. *Кожевенно-обувная промышленность*. 1965. № 9. С. 27–33.

285. Кутянин Г. И. Исследование физико-механических свойств кожи. Москва : Гизлегпром, 1956, 196 с.

286. Любич М. Г. Свойства обуви. Москва : Легкая индустрия, 1969, 256 с.

287. Crockford G.W. Protective Clothing and Equipment. *Occupational Health Practice*. 1973. P. 360–378.

288. Andersson G., Olofsson B. Surface and shoe deformation in sport activities and injures. *Biomechanical aspects of sport shoes and playing surfaces* / NiggB., Kerr B. ed. University Printing, Calgary, 1993. P. 55–61.

289. L. G. Hole, R. E. Structure and properties of natural and artificial leathers. *Whittaker Journal of Materials Science January*. 1971. Volume 6, Issue 1, P. 1–15.

290. Jankauskaitė V., Gulbinienė A., I. Jiyembetova, J. Širvaitytė, V. Urbelis, K.V. Mickus. Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. II. Influence of Finishing on Leather Properties. *Polymers and*

composites, wood. 2014. Vol 20. No 2.

291. Peng W. L. et al. State and Trends of Test Technology on Hygienic Properties for Leather Shoes. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 382. P. 375–378.

292. Maksudova U., Ilkhamova M., Mirzayevand N., Pazilova D. Research offootwearliningmaterialsthermoconductive properties. *17th World Textile Conference AUTEX 2017 – Textiles – Shaping the Future*: IOP Publishing IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering 254 (2017) 232007 doi : 10.1088/1757-899X/254/23/232007.

293. Kuklane Kalev. Protection of Feet in Cold Exposure. *Industrial Health*. 2009. n.47. P. 242–253.

294. Selina N. G., Mikhailov K. A., Mikhailov A. B., Prokhorov V. T., Surovtseva O. A., Tikhonova N. V. About new opportunities of the software product for selecting packages of materials to the suit of the military servants on their protection against the influence of low temperatures. *International Scientific Journal Theoretical & Applied Science*. 2017 Issue 10, Volume 54. P. 114–125.

295. Makhotkina L. Yu., Khristolubova V. I., Khannanova-Fakhrutdinova L. R. Design of Special Purposes Products Made of Nano modified Leather. *International Electronic Journal of Mathematics Education*. 2016. Volume 11., Issue 6. P. 1495–1503.

296. Bacardit L. A., Borràs M. D., Soler J., Herrero V., Jorge J, Ollé L. Behavior of leather as a protective heat barrier and fire resistant material . *JALCA*. 2010. Vol. 105. P. 51–61.

297. Çolak S. M., Özdil N., Ekinçi M., Kaplan Ö. Thermophysiological comfort properties of the leathers processed with different tanning agents. *Tekstil ve Konfeksiyon*. 2016. 26(4). P.436–443.

298. Засуха. Ю. В. Технологія виробництва продукції свинарства: підручник / Ю.В. Засуха, В.М. Нагаєвич, М.П. Хоменко, Д.І.Барановський, В.І.Герасимов, В.Г. Пелих, М.Г. Повод, В.І. Радченко, В.І.Сокрут, Є.Ф. Томін. Вінниця: Нова книга, 2009. – 336с.

299. Андреева О. А., Цеменко Г. В. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини: навчальний посібник. Київ: Кондор, 2012. 355 с.

300. Грищенко И. М., Данилкович А. Г., Волошенко Е. А. Экономика-экологические аспекты развития современного кожевенного производства. *Известия высших учебных заведений. Технология лёгкой промышленности*. 2013. №3. с.78–82.

301. Bitlisli B. O., Karavana H. A., Basaran B., Aslan A. Importance of using genuine leather in shoe production in terms of foot comfort. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 2005. №89. P.107–110.

302. Orc N, Ozgunay H, Mutlu M. M., Ondogan Z. Comparative determination of physical and fastness properties of garment leathers tanned with various tanning materials for leather skirt. *Tekstil ve Konfeksiyon*. 2014. №24 P.413–418.

303. Orc N, Mutlu M.M., Yildiz E. Z., Pamuk O. Sewability properties of garment leathers tanned with various tanning materials. *Annals of the University of Oradea: Fascicle of Textiles, Leatherwork*. 2016. p.197–202
304. Phebe K., Thanikaivelan P., Krishnaraj K., Chandrasekaran B. Factors influencing the seam efficiency of goat nappa leathers. *JALCA*. 2012. №107. P.78–84.
305. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха: лабораторный практикум. Москва, 2016. 176 с.
306. EN ISO 2419. 2006. Leather - Physical and mechanical tests - Sample preparation and conditioning. 2006.
307. EN ISO 14268, 2004. Leather - Physical and mechanical tests - Determination of water vapor permeability. 2004.
308. Danylkovych A, Lishchul V, Zhygotsky A. Structural transformation of collagen containing raw materials under alkaline treatment. *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. Vol. 10,1 P.81–91.
309. Douglas C. Montgomery. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, Inc., 1984. 26 p.
310. Michelle J.C. Rezende, Daniella L. Vale, Paula F. Aguiar, Carlos A. S. Riehl, Azevedo D. A. Application of Full Factorial Design to Evaluate the Effect of Different Variables on the Stability of Biodiesel: Diesel Blends under Storage Conditions. *J. Braz. Chem. Soc.* 2017. № 28.
311. Огляд міжнародного досвіду визначення «похилого віку» / Підвищення рівня правової обізнаності людей поважного віку щодо механізмів захисту своїх прав: Агентство США з міжнародного розвитку (USAID) в рамках Програми «Нове правосуддя». 2018. с. 10. URL: https://www.prostir.ua/wp-content/uploads/2018/12/Огляд_міжнародного_досвіду.pdf. (дата звернення 11.04.2020)
312. Грдзелидзе М.Г. Проблематика размерных стандартов с учётом возрастных факторов / М.Г. Грдзелидзе, М.М. Шаламберидзе. *Технології та дизайн*: електрон. фахове вид. 2013. № 2 (7). URL: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/1560> (дата звернення 11.04.2020)
313. Грдзелидзе М.Г. Проблематика патологии стопы / М.Г. Грдзелидзе, М.М. Шаламберидзе. *Технології та дизайн*: електрон. фахове вид. – 2013. – № 2 (7). URL: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/1559> (дата звернення 11.04.2020)
314. Дёмин А.В. Особенности постральной нестабильности и факторов риска падений у лиц пожилого и старческого возраста (литературный обзор) / А.В. Дёмин, Т.П. Мороз. *Молодой ученый*. 2014. № 3. С. 164-175.
315. Пономарева И.П. Анатомо-физиологические особенности стопы и причины развития ее возрастных изменений / И.П. Пономарева, Е.М. Дьякова, К.А. Сотников, Д.В. Крылов, В.А. Ващенко. *Фундаментальные исследования*. 2014. № 7 (часть 4). С. 776–780.
316. ДСТУ 2062-92 Взуття для людей літнього віку. Технічні умови. [Чинний від 1994-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України,

1994. – 19 с.

317. ДСТУ ГОСТ 26167:2009. Взуття повсякденне. Загальні технічні умови (ГОСТ 26167:2009, IDT). [Чинний від 2009-10-15]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2009. – 6 с.

318. Гаркавенко С. С., Ковальчук О. В., Первая Н. В., Пруднікова Н. Д. Взуття спеціального призначення з активним впливом на рефлекторні точки ноги : монографія. Київ : КНУТД, 2016. 112 с.

319. Акупресурна устілка: пат. 56216 Україна: МПК9 А61F 5/14 / Остапчук О. І., Рогоза Ф. А., Первая Н. В.; заяв. 27.05.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. №1. 4 с.

320. Акупресурная стелька: пат. 112034 Россия: МПК9 А61F 5/14 / Остапчук А.И (UA), Остапчук И. П. (UA), Остапчук Н. В. (UA), Первая Н. В. (UA), Рогоза Ф. А. (IT). № 2011120205/14; заявл. 27.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. №1. 4с.

321. Акупресурна устілка: пат. 76264 Україна: МПК А 61 F 5/14 / Остапчук О. І., Остапчук І. П., Остапчук Н. В., Первая Н. В., Пруднікова Н. Д. № u201207907; заявл. 26.06.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24. 6 с.

322. Профілактичне взуття: пат. 98972 Україна, МПК А 43 В 3/00 / Пруднікова Н.Д., Первая Н. В., Гаркавенко С. С., Остапчук І. П. № u201413354; заявл. 12.12.14; опубл. 12.05.15, Бюл. № 9. 8 с.

323. Остапчук І. П., Первая Н. В., Пруднікова Н. Д., Бас Н. В. Розробка профілактично-лікувальних устілок з використанням матеріалів природного походження. *Вісник КНУТД*. 2010. №4. С. 65–70.

324. Первая Н. В., Пруднікова Н. Д., Поляков О. А.. Розробка устілок для комфортних умов стопи людини. *Вісник КНУТД*. 2012. №6(68). С. 146–149.

325. Пруднікова Н. Д., Первая Н. В., Гаркавенко С. С., Яненко О. П.. Природна енергетика біологічних об'єктів рослинного походження, як складова профілактичних виробів. *Вісник КНУТД*. 2014. №5(79). С. 194–197.

326. Пруднікова Н. Д., Первая Н. В.. Оцінка відповідності профілактично-лікувальних виробів показникам ергономічності. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2014. № 3(213). С. 214–219.

327. Первая Н.В., Бондаренко М.В. Дослідження функціонального стану людини при використанні профілактичних устілок з наповнювачами рослинного походження. *Вісник КНУТД*. 2015. № 2 (84). С. 151–157.

328. Масажна устілка: пат. 129272 Україна: МПК А 61 F 5/14 / Первая Н.В., Пруднікова Н.Д., Остапчук А. О. № u201804626; заявл. 26.04.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.3 с.

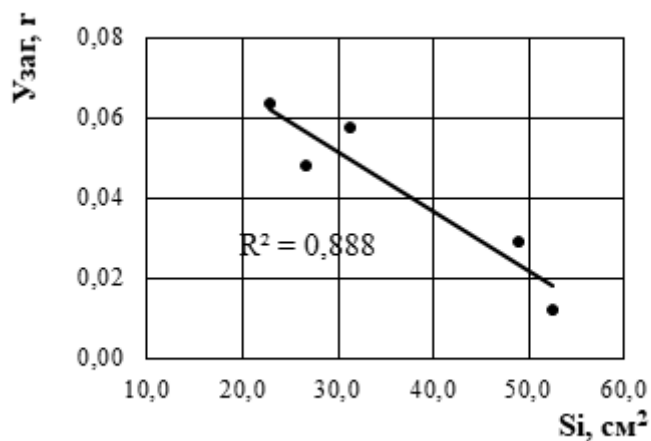
329. Масажна устілка: пат. 141190 Україна: МПК А 43В 17/00, 61 F 5/14 / Первая Н.В., Пруднікова Н.Д., Остапчук А. О. № u201909464; заявл. 21.08.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. 3 с.

Додаток А
Визначення комплексної оцінки властивостей натуральної шкіри



Рис. А.1. Визначення комплексної оцінки властивостей натуральних шкір [26]

Рис.А.2. Взаємозв'язок між показниками узагальненої цільової



функції та площею багатокутника при визначенні доцільності використання натуральних шкір [26]

Додаток Б
Визначення комплексної оцінки штучної шкіри

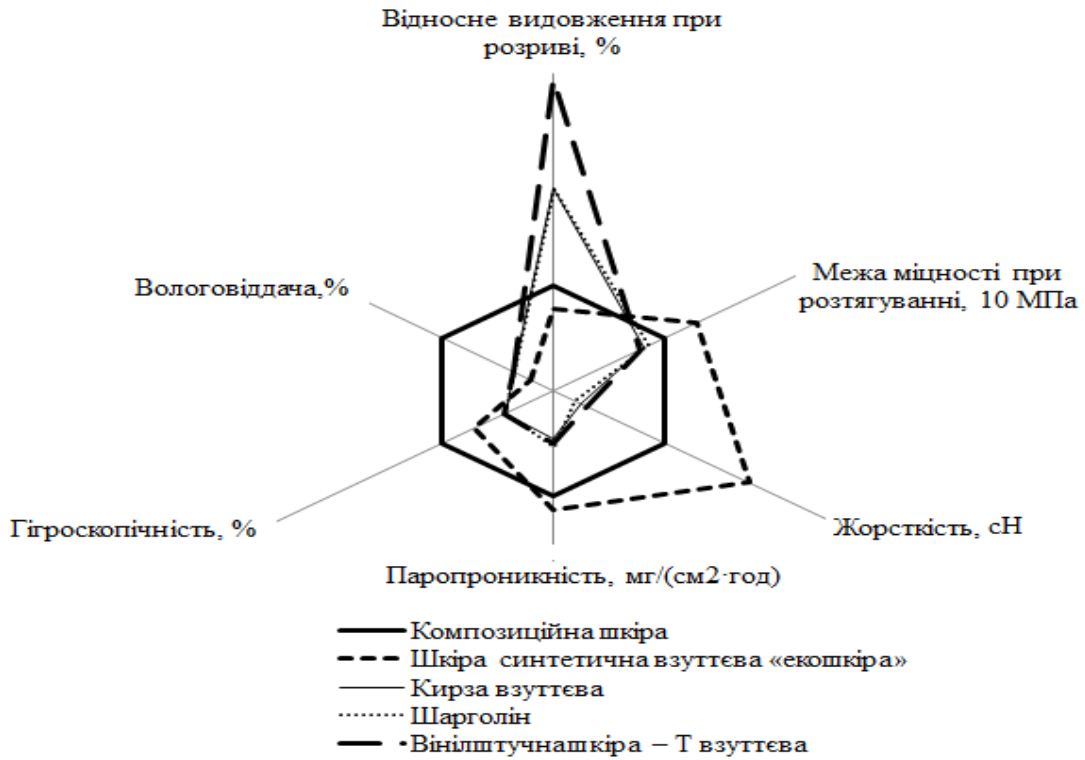


Рис. Б.1. Визначення комплексної оцінки штучних шкір [38]

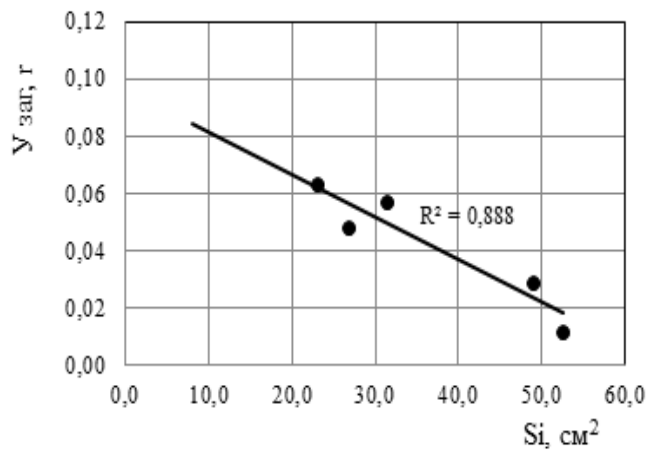


Рис. Б.2. Взаємозв'язок показників узагальненої цільової функції та площі багатокутника при визначенні доцільності використання штучних шкір [38]

Додаток В

Визначення факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку, експертами-фахівцями

1. **Визначення експертами-фахівцями факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку**

До проведення даного дослідження залучили 10 експертів-фахівців, які добре зорієнтовані та компетентні у поставленому питанні. При опитуванні кожному з них запропонували заповнити анкету, у якій були вказані фактори, їх розмірність та передбачувані інтервали варіювання факторів. Потім кожний експерт призначав місце кожному фактору, а також доповнював анкету іншими, не включеними до розгляду факторами. Даний метод ранжування застосовується у тих випадках, коли необхідно вибрати найбільш вагомні показники з великої кількості.

При вивченні питань, що стосуються проблеми вибору взуття для людей похилого віку, були розглянуті існуючі джерела інформації, у яких освітлено дане питання. Виходячи з цього, для роботи вибрали вісім факторів ($k = 8$), які необхідно було проранжувати на підставі визначення ступеня їх впливу на вибір взуття для людей похилого віку.

До вибраних факторів були віднесені (табл. Г.1):

X1 – матеріал верху взуття: натуральна шкіра, текстильні матеріали, штучна шкіра, комбінація матеріалів;

X2 – колір взуття: білі або пастельні кольори, яскраві кольори, чорні або коричневі кольори, поєднання різних кольорів;

X3 – спосіб кріплення взуття на нозі: шнурівка, стрічка «велькро», гумка (еластична тасьма), комбінація декількох способів;

X4 – оригінальність (декоративне оздоблення): декоративні або ажурні строчки, накладні деталі на підйомі, пряжки, банти, комбінація;

X5 – матеріал підошви: гнучка, легка, довготривалого зносу, комбінація;

X6 – конструкція підошви: протекторна (товста підошва з глибоко рифленою ходовою поверхнею, що нагадує протектори автошини); профільована (типу формованої підошви, яка на різних ділянках має різну товщину); рифлена (підошва, ходова поверхня якої представлена глибокими борознами різної конфігурації); танкетка (підошва, яка поєднує у собі функцію каблука та підошви); платформа (є рівною підошвою, без підйому); плоска (підошва, яка має однакові по всій площині форму і товщину не більше 10 мм); монолітна (підошва, яка формована суцільно з каблуком); напівмонолітна підошва (формована підошва без каблука);

X7 – конструкція взуття: з суцільними деталями, з відрізними деталями;

X8 – висота каблука: середній, низький.

Таблиця В.1

Приклад анкети для ранжування експертами-фахівцями факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку

Позначка фактора	Назва фактора	Ранг
X1	Матеріал верху	3
X2	Колір	6
X3	Спосіб кріплення на нозі	1
X4	Оригінальність	8
X5	Матеріал підошви	4
X6	Конструкція підошви	7
X7	Конструкція взуття	2
X8	Висота каблука	5

Матриця рангів вибраних експертами-фахівцями факторів наведена у табл. В.2.

Таблиця В.2

Матриця рангів факторів за анкетними даними експертів-фахівців

Шифр експерта	Фактори (k = 8)								$\sum_{i=1}^k R_{ij}$	T_i
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈		
1	2	8	3	7	4	6	1	5	36	0
2	1	4	2	8	5	6	3	7	36	0
3	3	7	1	8	5	6	2	4	36	0
4	2	3	1	8	6	7	4	5	36	0
5	4	8	6	7	1	2	5	3	36	0
6	1	4	3	8	6	7	2	5	36	0
7	4	3	2	8	5	7	1	6	36	0
8	3	7	4	8	2	5	6	1	36	0
9	3	4	1	8	6	5	2	7	36	0
10	4	3	2	8	6	7	1	5	36	0
S_i	27	51	25	78	46	58	27	48	360	–
Δ_i	-18	6	-20	33	1	13	-18	3	–	–
$(\Delta_i)^2$	324	36	400	1089	1	169	324	9	2352	–

2. Визначення суми рангів кожного фактора, різниці між сумою кожного фактора та середньої суми рангів, суми квадратів відхилення по кожному фактору

а) Визначення суми рангів у кожного експерта по горизонталі, яка має бути постійною та дорівнювати:

$$\sum_{i=1}^k R_{ij} = 0,5k(k + 1), \quad (B.1)$$

де k – кількість факторів.

Для даного прикладу (табл. Г.1) сума рангів всіх факторів, наприклад, у 2-ого експерта по горизонталі дорівнює :

$$\sum_{i=1}^k R_{ij} = 0,5 * 8(8 + 1) = 36$$

б) Визначення суми рангів кожного фактора по вертикалі розраховується за формулою :

$$S_i = \sum_1^m a_{ij}, \quad (B.2)$$

де m – кількість експертів; a_{ij} - ранг кожного i -ого фактора у j -ого експерта.

в) Визначення різниці (Δ_i) між сумою кожного фактора та середньою сумою рангів :

$$\Delta_i = \sum_1^m a_{ij} - \frac{\sum_1^k \sum_1^m a_{ij}}{k} = \sum_1^m a_{ij} - T, \quad (B.3)$$

де k – кількість факторів; T – середня сума рангів.

Тоді середня сума рангів становитиме:

$$T = \frac{27+51+25+78+46+58+27+48}{8} = \frac{360}{8} = 45,$$

а різниця між сумою кожного рангу для фактора X_i та середньою сумою рангів дорівнює :

$$\Delta_{x_1} = 27 - 45 = -18$$

$$\Delta_{x_2} = 51 - 45 = 6$$

$$\Delta_{x_3} = 25 - 45 = -20$$

$$\Delta_{x_4} = 78 - 45 = 33$$

$$\Delta_{x_5} = 46 - 45 = 1$$

$$\Delta_{x_6} = 58 - 45 = 13$$

$$\Delta_{x_7} = 27 - 45 = -18$$

$$\Delta_{x_8} = 48 - 45 = 3$$

У такий спосіб була розрахована різниця між сумою кожного рангу фактора та середньою сумою рангів, що наведені у табл. В.1 у рядку з позначкою Δ_i .

г) Визначення суми квадратів відхилення (S):

$$S = \sum_1^m (\Delta_i)^2 \quad (B.4)$$

Для наведеного приклада сума квадратів відхилення буде дорівнювати:

$$S = (-18)^2 + 6^2 + (-20)^2 + 33^2 + 1^2 + 13^2 + (-18)^2 + 3^2 = 235$$

Отримані дані дають змогу побудувати середню апріорну діаграму рангів, але перед цим необхідно з'ясувати ступінь узгодженості думок усіх

експертів за допомогою коефіцієнта конкордації (ω), який визначають таким чином:

$$\omega = \frac{12 S}{m^2 (k^3 - k) - m \sum_1^m T_j}, \quad (\text{B.5})$$

$$T_j = \sum_{j=1}^u (k_j^3 - t_j), \quad (\text{B.6})$$

дет t_j – кількість однакових рангів у j -ого експерта; u – кількість рангів з однаковими оцінками експерта.

Для даного прикладу при $S = 2352$; $m = 10$; $k = 8$; $\sum_1^m T_j = 0$ коефіцієнт конкордації дорівнює :

$$\omega = \frac{12 \cdot 2352}{10^2 \cdot (8^3 + 8) - 10 \cdot 0} = \frac{28224}{100 \cdot (512 - 8) - 0} = \frac{28224}{50400} = 0,56 = 0,6$$

Оскільки величина коефіцієнта конкордації значно відрізняється від нуля, можна вважати, що між думками різних експертів-фахівців існує суттєвий зв'язок, але вони неоднаково проранжували фактори, бо розраховане значення ω суттєво відрізняється від одиниці. Тому необхідно оцінити значущість коефіцієнта конкордації за допомогою спеціальних таблиць або відомих статистичних розподілів.

Значущість коефіцієнта конкордації (ω) зазвичай визначають за критерієм Пірсона (χ^2):

$$\chi^2 = \omega m(k - 1) \quad (\text{B.7})$$

Розрахунковий критерій Пірсона становить:

$$\chi^2 = 0,56 \cdot 10(8 - 1) = 39,2$$

При кількості ступенів свободи $f = 8 - 1 = 7$ та 5 %-ому рівні значущості табличний критерій Пірсона $\chi_{табл}^2 = 14,067$. Оскільки $\chi^2 > \chi_{табл}^2$, можна зробити висновок про те, що досліджуваний фактор значущий з імовірністю не менше 0,95 й існує суттєвий зв'язок між думками експертів.

Оцінивши узгодженість думок усіх експертів, можна побудували діаграму рангів. Але перед цим, скориставшись даними табл. В.1, необхідно розрахувати коефіцієнт вагомості кожного з факторів за формулою:

$$J_i = \frac{mk - S_i}{0,5 mk (k-1)}, \quad (\text{B.8})$$

$$J_1 = \frac{10 \cdot 8 - 27}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,189$$

$$J_2 = \frac{10 \cdot 8 - 51}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,103$$

$$J_3 = \frac{10 \cdot 8 - 25}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,196$$

$$J_4 = \frac{10 \cdot 8 - 78}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,007$$

$$J_5 = \frac{10 \cdot 8 - 46}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,121$$

$$J_6 = \frac{10 \cdot 8 - 58}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,078$$

$$J_7 = \frac{10 \cdot 8 - 27}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,189$$

$$J_8 = \frac{10 \cdot 8 - 48}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,114$$

За результатами виконаних розрахунків та думки експертів-фахівців вже можна будувати діаграму рангів факторів (рис.В.1).

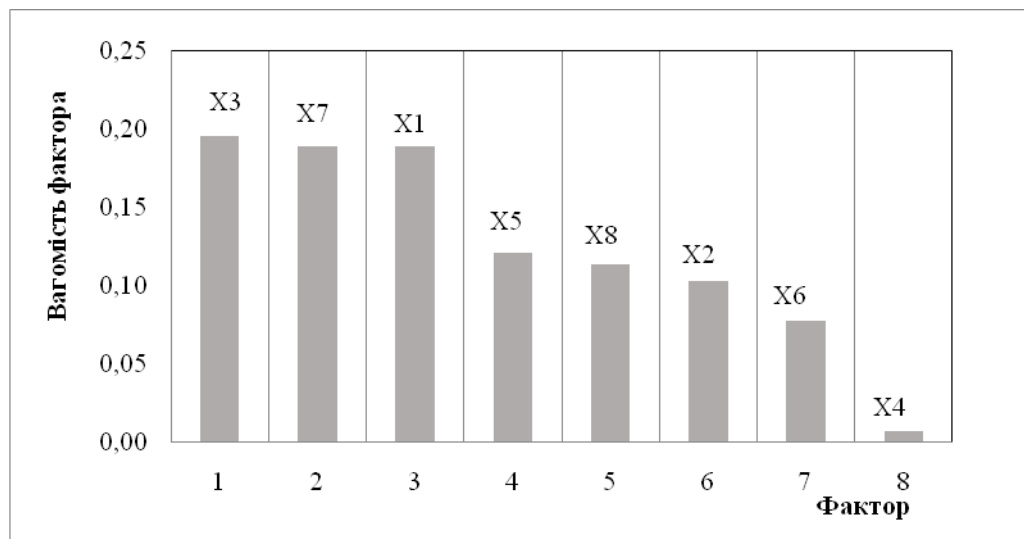


Рис.В.1. Діаграма рангів факторів, що на думку експертів-фахівців впливають на вибір взуття для людей похилого віку: X3 – спосіб кріплення взуття на нозі; X7 – конструкція взуття; X1 – матеріал верху взуття; X5 – матеріал підошви; X8 – висота каблука; X2 – колір взуття; X6 – конструкція підошви; X4 – оригінальність

Отримані коефіцієнти вагомості для кожного фактора за формулою (Г.8) порівняли зі значенням $\eta = \frac{1}{k}$, при цьому суттєво значущими вважали ті фактори, для яких $j_i > \eta$. Для наведеного прикладу при кількості факторів $k = 8$ коефіцієнт вагомості $j_i > 0,125$.

Таким чином, аналіз результатів апріорного ранжування експертами-фахівцями показав, що найбільш значущими факторами при виборі взуття для людей похилого віку є: X3 – спосіб кріплення взуття на нозі, X7 – конструкція взуття, а також X1 – матеріал верху взуття. Зазначені фактори необхідно враховувати при проектуванні раціонального взуття для людей похилого віку.

Додаток Г

Визначення факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку, експертами-споживачами

1. **Визначення експертами-споживачами факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку**

Таке анкетування проводилось за вищезгаданою методикою (Додаток В), але вже із залученням експертів-потенційних споживачів. Для початку було обрано 10 споживачів, які підходять під зазначений вік: люди похилого віку від 60 до 75 років, які не раз мали проблему при виборі чергової пари взуття, та які, як ніхто інший, добре розуміють дану проблему. Кожному з них при опитуванні запропонували заповнити анкету, у якій зазначено фактори, їх розмірність та передбачувані інтервали варіювання факторів. Далі кожна людина-експерт визначила місце кожного фактора, а за бажанням доповнила анкету іншими, не включеними до розгляду факторами.

Таблиця Г.1

Приклад заповненої анкети ранжування експертами-споживачами факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку

Позначка фактора	Назва фактора	Ранг
X1	Матеріал верху	1
X2	Колір	6
X3	Спосіб кріплення на нозі	4
X4	Оригінальність	8
X5	Матеріал підошви	7
X6	Конструкція підошви	5
X7	Конструкція взуття	3
X8	Висота каблука	2

Матриця рангів вибраних експертами-споживачами факторів наведена у табл. Г.1.

Таблиця Г.1

Матриця рангів факторів за анкетними даними експертів-споживачів

Шифр експерта	Фактори (k=8)								$\sum_{i=1}^k R_{ij}$	T _i
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈		
1	1	7	2	8	6	5	3	4	36	0
2	2	6	3	8	5	4	1	7	36	0
3	1	8	4	5	7	6	3	2	36	0
4	1	7	4	8	2	3	5	6	36	0
5	1	5	7	8	4	3	6	2	36	0
6	2	3	4	8	7	6	5	1	36	0
7	1	4	5	8	6	3	7	2	36	0
8	1	8	4	7	6	3	5	2	36	0

9	4	1	5	8	7	6	2	3	36	0
10	5	7	2	8	6	4	1	3	36	0
S_i	19	56	40	76	56	43	38	32	360	-
Δ_i	-26	11	-5	31	11	-2	-7	-13	-	-
$(\Delta_i)^2$	676	121	25	961	121	4	49	169	2126	-

а) Визначення суми рангів у кожного експерта по горизонталі, яка повинна бути постійною та дорівнювати:

$$\sum_{i=1}^k R_{ij} = 0,5 * 8 * (8 + 1) = 36$$

б) Визначення різниці (Δ_i) між сумою кожного фактора та середньою сумою рангів. Для даного прикладу середня сума рангів дорівнює:

$$T = \frac{19 + 56 + 40 + 76 + 56 + 43 + 38 + 32}{8} = \frac{360}{8} = 45$$

Тоді різниця між сумою кожного рангу для фактора X_1 і середньою сумою рангів дорівнює:

$$\Delta_{x_1} = 19 - 45 = -26$$

$$\Delta_{x_2} = 56 - 45 = 11$$

$$\Delta_{x_3} = 40 - 45 = -5$$

$$\Delta_{x_4} = 76 - 45 = 31$$

$$\Delta_{x_5} = 56 - 45 = 11$$

$$\Delta_{x_6} = 43 - 45 = -2$$

$$\Delta_{x_7} = 38 - 45 = -7$$

$$\Delta_{x_8} = 32 - 45 = -13$$

Таким чином були розраховані різниці між сумою кожного рангу фактора та середньою сумою рангів (табл.Г.1, рядок з позначкою Δ_i).

в) Для наведеного прикладу сума квадратів відхилення (S) буде дорівнювати:

$$S = (-26)^2 + 11^2 + (-5)^2 + 31^2 + 11^2 + (-2)^2 + (-7)^2 + (13)^2 = 2126$$

Оцінювання ступеня узгодженості думки усіх експертів-споживачів з ранжування факторів. Для даного прикладу при $S = 2352$; $m = 10$; $k = 8$;

$\sum_1^m T_j = 0$ коефіцієнт конкордації (ω) дорівнює:

$$\omega = \frac{12 \cdot 2126}{10^2 \cdot (8^3 + 8) - 10 \cdot 0} = \frac{25512}{100 \cdot (512 - 8) - 0} = \frac{25512}{50400} = 0,506$$

Потрібно оцінити значущість коефіцієнта конкордації за допомогою спеціальних таблиць або відомих статистичних розподілів, оскільки експерти неоднаково проранжували фактори – розраховане значення ω значно відрізняється від одиниці.

Розрахунковий критерій Пірсона буде дорівнювати:

$$\chi^2 = 0,506 \cdot 10(8 - 1) = 35,4$$

При кількості ступенів свободи, що дорівнюють $f = 8 - 1 = 7$ та 5 %-ому рівні значущості табличний критерій Пірсона $\chi_{табл}^2 = 14,067$. Оскільки $\chi^2 > \chi_{табл}^2$, можна зробити висновок про те, що досліджуваний фактор значущий з імовірністю не менше 0,95 й існує суттєвий зв'язок між думками різних експертів.

У подальшому на підставі даних табл. Г.1 розрахували коефіцієнт вагомості кожного з факторів за формулою:

$$J_1 = \frac{10 \cdot 8 - 19}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,217$$

$$J_2 = \frac{10 \cdot 8 - 56}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,085$$

$$J_3 = \frac{10 \cdot 8 - 40}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,142$$

$$J_4 = \frac{10 \cdot 8 - 76}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,014$$

$$J_5 = \frac{10 \cdot 8 - 56}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,085$$

$$J_6 = \frac{10 \cdot 8 - 43}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,132$$

$$J_7 = \frac{10 \cdot 8 - 38}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,15$$

$$J_8 = \frac{10 \cdot 8 - 32}{0,5 \cdot 10 \cdot 8 (8 - 1)} = 0,171$$

Після розрахунків побудували діаграму рангів факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку (рис.Г.1). Отримані коефіцієнти вагомості кожного фактора порівняли зі значенням $\eta = \frac{1}{k}$. Суттєво значущими є фактори, коефіцієнт вагомості яких $j_i > \eta$. Для даного експерименту при кількості чинників $k = 8$ коефіцієнт вагомості $j_i > 0,125$. Отже, на думку експертів-споживачів, факторами, що найбільшим чином впливають на вибір взуття для людей похилого віку, є: Х1 – матеріал верху взуття; Х8 – висота каблука; Х7 – конструкція взуття. Цей месидж слід враховувати при проектуванні раціонального взуття для людей похилого віку.

На підставі результатів опитування експертів-фахівців (Додаток В) та експертів-споживачів (Додаток Г) було проведено порівняльний аналіз

результатів апріорного ранжування, який представлено у вигляді діаграми коефіцієнтів вагомості досліджуваних факторів (рис. Г.2).

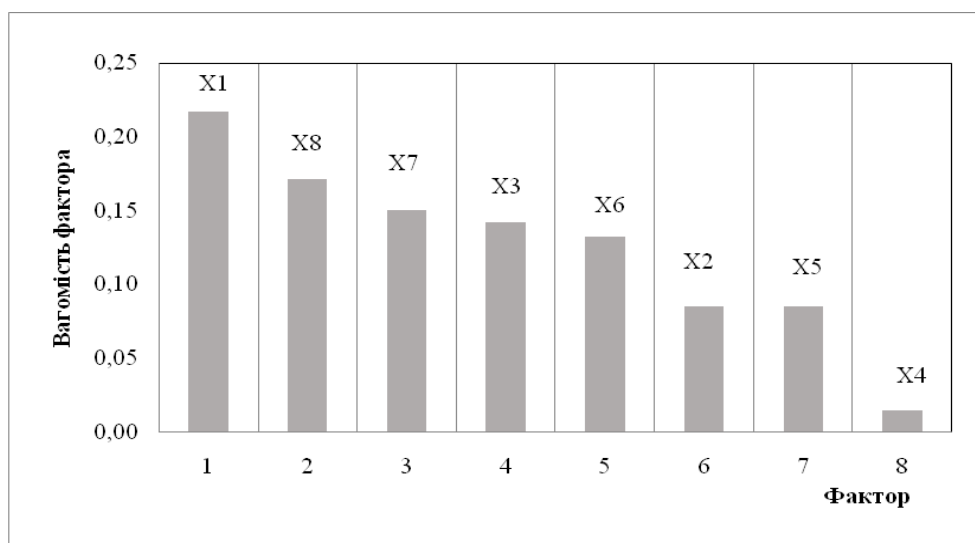


Рис. Г.1 Діаграма рангів факторів, що на думку експертів-споживачів впливають на вибір взуття для людей похилого віку: X1 – матеріал верху взуття; X8 – висота каблука; X7 – конструкція взуття; X3 – спосіб кріплення взуття на нозі; X6 – конструкція підошви; X2 – колір взуття; X5 – матеріал підошви; X4 – оригінальність

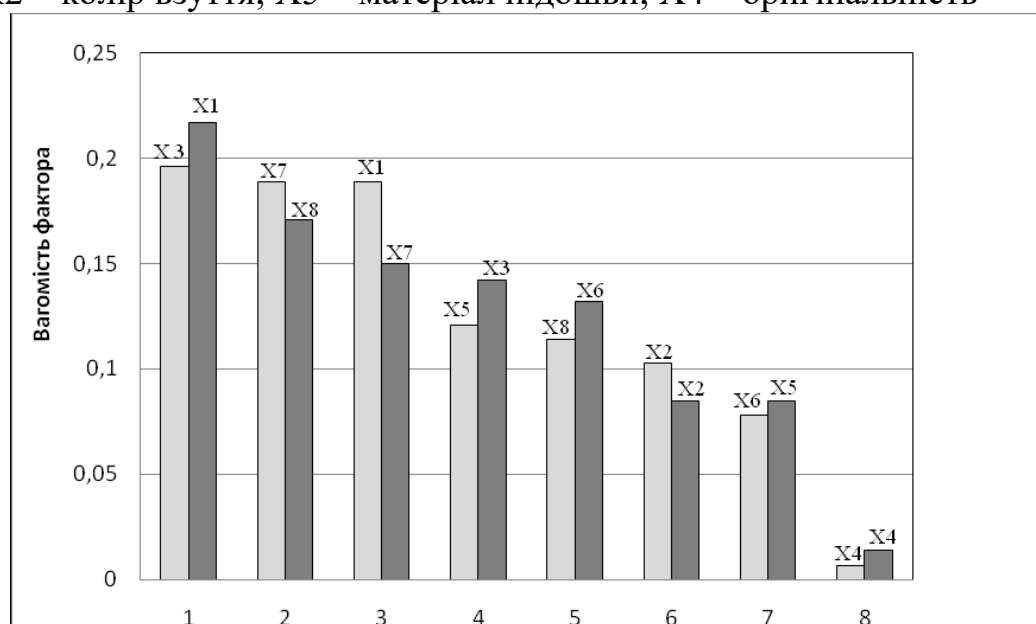


Рис. Г.2. Результати експертного оцінювання факторів, які необхідно враховувати при розробленні взуття для людей похилого віку: X1 - матеріал верху взуття; X2 - кольорова гама взуття; X3 - спосіб кріплення взуття на нозі; X4 - оригінальність моделі; X5 - матеріал підошви; X6 - конструкція підошви; X8 - висота каблука; X7 - конструкція взуття (світло-сірий колір – експерти-фахівці, темно-сірий – експерти-споживачі)

Аналіз порівнюваних показників показав, що при кількості факторів $k = 8$ коефіцієнт вагомості $j_i > 0,125$, тобто є збіг результатів ранжування факторів, що впливають на вибір взуття для людей похилого віку, різними групами експертів. Тобто проведення двох опитувань за однаковими критеріями дало змогу побачити узгодженість між думками експертів-фахівців та експертів-споживачів. Оскільки першими трьома найбільш значущими факторами в обох опитуваннях виявилися: X1 – матеріал верху взуття, X3 – спосіб кріплення взуття на нозі та X7 – конструкція взуття, всі експерти вважають за доцільне виготовляти верх взуття для людей похилого віку з якісних натуральних матеріалів, при цьому таке взуття повинно мати конструкцію з найменшою кількістю відрізних деталей та зручне кріплення на нозі, яка б не ускладнювала одягання та знімання взуття.

Додаток Д

Визначення споживчих вимог до взуття для людей похилого віку

При розробленні нового виду взуття необхідно встановити вимоги до виробу, враховуючи його функції та особливості. Тому спочатку було проведено анкетне опитування за допомогою інтерв'ю, яке є основним дослідницьким методом.

Таблиця Д.1

Анкета опитування щодо споживчих вимог до взуття для людей похилого віку

П.ч.	Питання	Варіант відповіді			
		1	2	3	4
1.	Які матеріали повинні застосовуватись для верху взуття?	Натуральна шкіра	Текстильні матеріали	Штучна шкіра	Комбінація матеріалів
2.	Яка кольорова гама найбільш доречна для взуття весняно-літнього сезону?	Білі або пастельні кольори	Яскраві кольори	Чорні або коричневі	Комбінація кольорів
3.	Яким чином взуття повинне фіксуватись на нозі?	На шнурівці	На гумках (гумці)	На застібці «велькро»	Комбінація
4.	Які види декору найкраще застосувати?	Перфорація	Декоративні або ажурні строчки	Накладні деталі на підйомі, пряжки, банти	Комбінація
5.	Якою має бути підошва ?	Гнучка	Легка	Довготривало го зносу	Комбінація

У якості експертів були вибрані науково-педагогічні працівники кафедри конструювання і технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну (КНУТД), які можуть бути потенційними споживачами взуття, що розробляється, а також магістри за спеціальністю 182 – Технології легкої промисловості, освітньою програмою Проектування взуття та галантерейних виробів. Кількість експертів – 16 людей.

Додаток до анкети. Варіанти конструкцій взуття



Рис. Д.1. Варіанти конструкцій жіночого взуття сезону весна-літо:
а – напівчеревики на текстильних гумках; *б* – напівчеревики на застібці «велькро»; *в* – напівчеревики на шнурівці



Рис. Д.2. Варіанти конструкцій чоловічого взуття сезону весна-літо:
а – напівчеревики на текстильних гумках; *б* – напівчеревики на застібці «велькро»; *в* – напівчеревики на шнурівці

Для проведення опитування була розроблена анкета (табл. Д.1), запропоновані варіанти різних конструкцій взуття (рис. Д.1- Д.2). Анкета включала питання, максимально спрямовані на пошук ідеальної пари для людей похилого віку. Крім того, до анкети були включені додатки у вигляді найбільш поширених варіантів конструкцій взуття.

Оброблення відповідей на питання анкети дозволило визначитися з пріоритетними позиціями, які були враховані при розробленні конструкції взуття для людей похилого віку. Домінуючим напрямом при цьому було забезпечити ергономічність виробу.

Результати анкетного опитування представили у вигляді діаграм (рис. Д.3), які допомогли визначитися з пріоритетними показниками для взуття та матеріалів для його виготовлення.

За результатами анкетування було встановлено, що респонденти вважають за доцільне те, щоб взуття для людей похилого віку виготовлялося з верхом з натуральної шкіри, білих або пастельних кольорів, фіксувалося на нозі за допомогою текстильних гумок (гумки), при цьому у якості декору використовували комбінацію перфорації і декоративних сторочок, а підошва була гнучкою, легкою і довготривалою зносу.

Результати анкетного опитування були використані під час розроблення раціональної конструкції взуття для людей похилого віку.

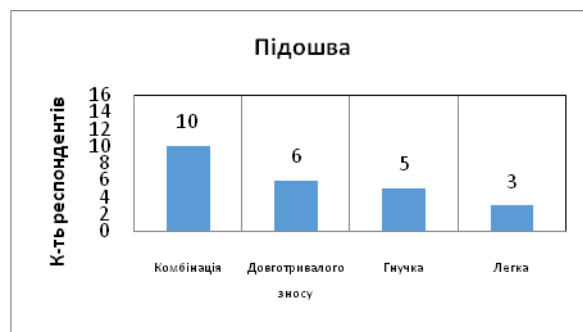
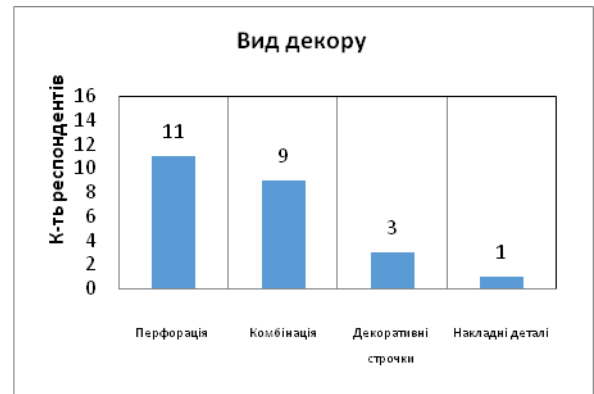
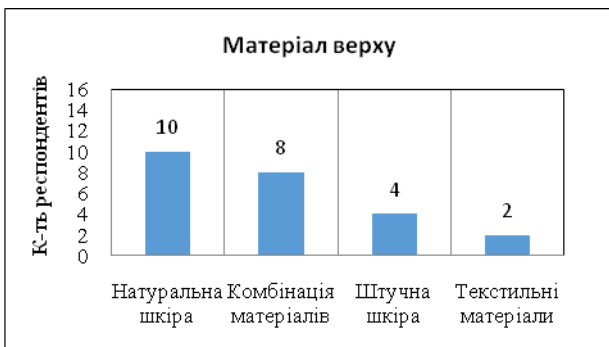


Рис.Д.3. Визначення пріоритетних факторів взуття та матеріалів для його виготовлення

Формування номенклатури якості матеріалів верху взуття для людей похилого віку методом експертного опитування

Після розгляду всіх вимог, було вирішено використати експертний метод, для визначення номенклатури показників до підбору матеріалів для верху взуття. Тому для проведення експерименту були обрані науково-педагогічні працівники кафедри конструювання і технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну, які можуть бути потенційними споживачами взуття, що розробляється, а також магістри за спеціальністю 182 – Технології легкої промисловості, освітньою програмою Проектування взуття та галантерейних виробів кількості 12 чоловік.

Обґрунтований вибір матеріалів для виготовлення взуття є необхідним для розробки раціональної та комфортної пари взуття, тому що матеріали для деталей верху повинні бути міцними та формостійкими водночас, а також мати високі гігієнічні показники.

Експертам було запропоновано провести рангове оцінювання показників якості матеріалів для верху взуття. Для підвищення якості взуття було визначено фактори ($k = 9$), що впливають на якість матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку. Вивчення питання дало змогу обрати найважливіші чинники, кількість яких склала дев'ять. До них були віднесені такі фактори:

X1 – паропроникність – здатність матеріалів пропускати пари вологи з середовища з підвищеною вологістю у середовище з пониженою вологістю;

X2 – гігроскопічність – здатність матеріалу поглинати водяні пари з навколишнього середовища;

X3 – водопомокання у динамічних умовах – час, який пройшов з моменту дотику проби матеріалу з водою до моменту її проникнення на протилежну поверхню;

X4 – жорсткість – здатність матеріалу чинити опір зміні форми під дією зовнішньої сили;

X5 – межа міцності при розтягу – умовне механічне напруження, яке відповідає максимальному навантаженню, що досягається в процесі деформування зразка матеріалу;

X6 – видовження при напруженні 10 МПа – збільшення довжини при певному навантаженні;

X7 – видовження при розриві – відношення збільшення довжини розірваного зразка до його початкової довжини;

X8 – стійкість покриття до багаторазового згину – кількість циклів повторних згинів;

X9 – опір роздиранню – зусилля, необхідне для роздирання.

Таблиця Е.1

Приклад анкети ранжування факторів, що впливають на якість матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку

Позначка фактора	Назва фактора	Розмірність	Ранг
X1	Паропроникність	мг/см ² ·год	4
X2	Гігроскопічність	%	2
X3	Водопромокання у динамічних умовах	хв	3
X4	Жорсткість	сН	5
X5	Межа міцності при розтягу	МПа	6
X6	Видовження при напруженні 10 МПа	%	7
X7	Видовження при розриві	%	8
X8	Стійкість покриття до багаторазового згину	мегацикли	1
X9	Опір роздиранню	Н/мм	9

Визначення суми рангів у кожного експерта по горизонталі, яка повинна бути постійною та дорівнювати :

$$\sum_{i=1}^k R_{ij} = 0,5 * 9(9 + 1) = 45$$

Таблиця Е.2

Матриця рангів факторів за анкетними даними експертів

Шифр експерта	Фактори (k=9)									$\sum_{i=1}^k R_{ij}$	T_i
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉		
1	6	1	3	4	5	7	8	2	9	45	0
2	9	6	8	7	1	2	5	3	4	45	0
3	1	3	2	4	5	9	8	7	6	45	0
4	4	6	3	2	8	9	7	1	5	45	0
5	4	5	3	2	6	7	9	1	8	45	0
6	5	4	3	6	2	8	9	1	7	45	0
7	2	3	5	7	1	6	8	4	9	45	0
8	5	1	2	4	6	7	9	3	8	45	0
9	1	2	5	4	7	6	9	3	8	45	0
10	5	4	3	8	6	9	2	1	7	45	0
11	6	2	4	3	5	8	7	1	9	45	0
12	1	2	4	5	6	7	8	3	9	45	0
S_i	49	39	45	56	58	85	89	30	89	540	0
Δ_i	-11	-21	-15	-4	-2	25	29	-30	29	–	–
$(\Delta_i)^2$	121	441	225	16	4	625	841	900	841	4014	–

Визначення різниці (Δ_i) між сумою кожного фактора та середньою сумою рангів. Для даного прикладу середня сума рангів дорівнює:

$$T = \frac{49 + 39 + 45 + 56 + 58 + 85 + 89 + 30 + 89}{9} = \frac{540}{9} = 60$$

Тоді різниця між сумою кожного рангу для фактора X_1 та середньою сумою рангів дорівнює:

$$\Delta_{x_1} = 49 - 60 = -11$$

$$\Delta_{x_1} = 39 - 60 = -21$$

$$\Delta_{x_1} = 45 - 60 = -15$$

$$\Delta_{x_1} = 56 - 60 = -4$$

$$\Delta_{x_1} = 58 - 60 = -2$$

$$\Delta_{x_1} = 85 - 60 = 25$$

$$\Delta_{x_1} = 89 - 60 = 29$$

$$\Delta_{x_1} = 30 - 60 = -30$$

$$\Delta_{x_1} = 89 - 60 = -29$$

Таким чином розрахували різницю між сумою кожного рангу фактора та середньою сумою рангів, які надані у табл.1 у рядку з позначкою Δ_i .

Визначення суми квадратів відхилення S :

$$S = (-11)^2 + (-21)^2 + (-15)^2 + (-4)^2 + (-2)^2 + 25^2 + 29^2 + (-30)^2 + 29^2 = 4014$$

Отримані дані дозволяють побудувати діаграму рангів, але перед цим

необхідно визначити ступінь узгодженості думок всіх експертів за допомогою коефіцієнта конкордації (ω). Для даного прикладу при $S = 4014$; $m = 12$; $k = 9$; $\sum_1^m T_j = 0$ коефіцієнт конкордації дорівнює:

$$\omega = \frac{12 \cdot 4014}{12^2 + (9^3 + 9) - 12 \cdot 0} = \frac{48168}{144 \cdot 720 - 0} = \frac{48168}{103680} = 0,45 = 0,5$$

Коефіцієнт конкордації приймає значення від 0 до 1. Чим більше значення коефіцієнта конкордації, тим вище ступінь узгодженості.

Значущість коефіцієнта конкордації (ω) визначають за критерієм Пірсона χ^2 . Розрахунковий критерій Пірсона буде дорівнювати:

$$\chi^2 = 0,5 \cdot 12(9 - 1) = 48$$

При кількості ступенів свободи $f = 9 - 8 = 1$ та 5 %-ому рівня значущості $\chi_{\text{табл}}^2 = 15,5$. Оскільки $\chi^2 > \chi_{\text{табл}}^2$, величина значуща з імовірністю не менше 0,95, тобто існує суттєвий зв'язок між думками експертів.

Потім за даними, наведеними у табл. Е.1, розрахували коефіцієнт вагомості кожного чинника за формулою :

$$I_1 = \frac{12 \cdot 9 - 49}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,136$$

$$I_2 = \frac{12 \cdot 9 - 39}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,159$$

$$I_3 = \frac{12 \cdot 9 - 45}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,145$$

$$J_4 = \frac{12 \cdot 9 - 56}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,120$$

$$J_5 = \frac{10 \cdot 8 - 58}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,115$$

$$J_6 = \frac{10 \cdot 8 - 85}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,053$$

$$J_7 = \frac{10 \cdot 8 - 89}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,043$$

$$J_8 = \frac{10 \cdot 8 - 30}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,180$$

$$J_9 = \frac{10 \cdot 8 - 89}{0,5 \cdot 12 \cdot 9 (9 - 1)} = 0,043$$

Результати розрахунків дозволили побудувати діаграму рангів факторів, що впливають на вибір матеріалів для верху взуття для людей похилого віку (рис. Е.1).

Коефіцієнти вагомості кожного фактора визначили за формулою (8) та порівняли зі значенням $\eta = \frac{1}{k}$. Суттєво значущими є чинники, для яких $j_i > \eta$. Для даного експерименту при кількості чинників $k = 9$ коефіцієнт вагомості $j_i > 0,111$. Отже, суттєво значущими чинниками, що впливають на якість матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку, виявилися: X8 – стійкість покриття до багаторазового згину; X2 – гігроскопічність; X3 – водопромокання у динамічних умовах; X1 - паропроникність; X4 – жорсткість.

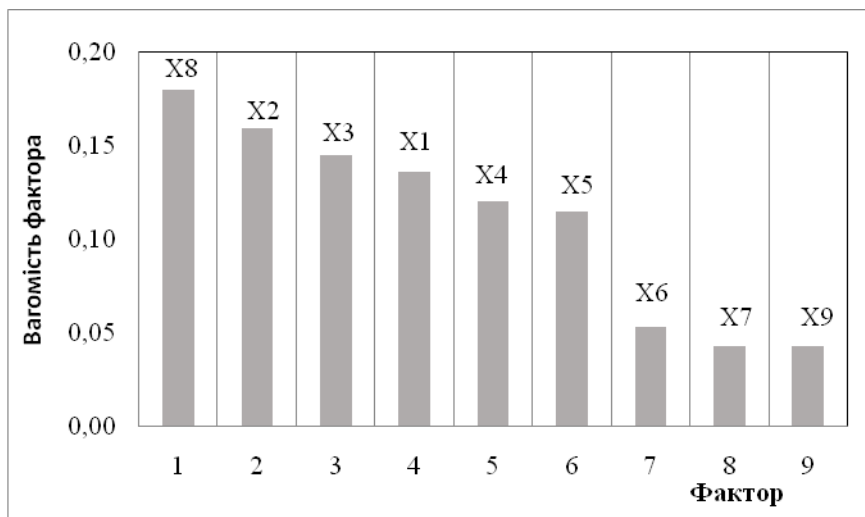


Рис. Е.1. Діаграма рангів факторів, що на думку експертів впливають на якість матеріалів деталей верху взуття для людей похилого віку: X8 – стійкість покриття до багаторазового згину; X2 – гігроскопічність; X3 – водопромокання у динамічних умовах; X1 – паропроникність; X4 – жорсткість; X5 – межа міцності при розтягу; X6 – видовження при напруженні 10 МПа; X7 – видовження при розриві; X9 – опір роздиранню

Наукове видання

*Первая Наталія Володимтрівна
Андрєєва Ольга Адіславівна*

**ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ ШКІР
ДЛЯ ВЗУТТЯ ЛЮДЕЙ ПОХИЛОГО ВІКУ**

Монографія

Редактор Н. В. Первая

Підп. до друку 30.11.2021 р. Формат 60x84 1/16.
Ум. друк. арк. 13,71. Облік. вид. арк. 10,72. Наклад 300 пр. Зам. 1700.

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

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