

ДЕРЖАВНИЙ ТОРГОВЕЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Державний торговельно-економічний університет

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БОНДАРЄВА АННА ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 675.046.14; 667.622; 675.046.8

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР  
З ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНИМ ОЗДОБЛЕННЯМ**

Спеціальність 076 – Підприємництво, торгівля та біржова діяльність  
(технічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Бондарєва А.О.

Науковий керівник: Мокроусова Олена Романівна,  
доктор технічних наук, професор

Київ – 2022

## АНОТАЦІЯ

**Бондарєва А.О. Формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 076 – Підприємництво, торгівля та біржова діяльність (технічні науки). – Державний торговельно-економічний університет Міністерства освіти і науки України, Київ, 2022.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливих завдань успішної підприємницької та торговельної діяльності шляхом формування якості натуральних шкір з покривним оздобленням із застосуванням пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій модифікованого монтморилоніту.

Згідно наукової новизни в роботі встановлено закономірності формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням шляхом застосування забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту з подальшим використанням мінеральної основи у покривній композиції для оздоблення шкір.

За результатами обґрунтування тенденцій розвитку шкіряної галузі для забезпечення ефективної підприємницької діяльності, конкурентоспроможності вітчизняної продукції та формування асортиментної політики натуральними шкірами та виробами з них для торговельних компаній встановлено, що характерною ознакою зовнішньої торгівлі України є експорт шкіряного напівфабрикату зі шкур великої рогатої худоби і основною країною-контрагентом для України є Польща із обсягом експорту готових шкір в географічній структурі – 50,3 % та імпорту – 88,9 %. Показано, що найбільшою конкурентоспроможністю характеризуються шкіри з природною лицьовою поверхнею, порівняно із шліфованими шкірами зі штучною лицьовою поверхнею, з часткою у структурі світового імпорту – 46 %, що вказує на необхідність формування товарних спеціалізацій вітчизняної шкіряної галузі як найбільш конкурентоспроможних в міжнародному середовищі.

За результатами аналізу впливу підготовчих, дубильних та оздоблювальних процесів і операцій на формування якості натуральних шкір показано, що забезпечення якості шкір під час покривного оздоблення реалізується через вибір різних за природою плівкоутворювальних матеріалів, мінеральних пігментів, зв'язуючих компонентів тощо. Сучасні підходи у покривному оздобленні шкір ґрунтуються на засадах застосування компактного оздоблення, яке передбачає удосконалений склад покривних композицій, зменшення товщини покриття через раціональний підбір оздоблювальних матеріалів з високою криючою здатністю та високою сумісністю.

Передбачено формування полімерно-мінерального покриття шкіри з використанням пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту. Показано, що біфункціональна природа монтморилоніту обумовлює можливість цілеспрямованого коригування електричної неоднорідності поверхні мінералу, проведення максимального диспергування агрегатів його частинок в дисперсіях та подальше модифікування поверхні монтморилоніту для надання необхідних колоїдно-хімічних властивостей в межах отримання якісного полімерно-мінерального покриття та шкір в цілому.

Обґрунтовано вибір матеріалів та аніонних барвників для модифікації монтморилоніту з метою отримання пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсії мінералу. Доведено доцільність застосування полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір для верху взуття як найбільш затребуваного матеріалу для виготовлення шкіряних виробів різного призначення.

Досліджено вплив послідовної модифікації водних дисперсій монтморилоніту катіоноактивними та аніоноактивними сполуками на структурні та зарядні характеристики мінеральних дисперсій. Встановлено ефект хімічного диспергування агломератів водних дисперсій монтморилоніту після додавання розчинів солей натрію. Виявлено, що подальша модифікація диспергованого монтморилоніту гідроксохромовими комплексами

супроводжується зміною хімії поверхні мінералу та структурними перетвореннями мінералу.

Встановлено, що поверхні монтморилоніту після катіонування його частинок забезпечує інтенсивне притягування молекул дисперсійного середовища аніонних барвників, утворення мономолекулярного шару за допомогою водневих зв'язків та отримання інтенсивно забарвлених дисперсій монтморилоніту. Доведено, що аніонні барвники здатні адсорбуватись на катіонній поверхні монтморилоніту при співвідношенні «монтморилоніт : барвник» як 1 : 1.

Встановлено, що максимальний рівень адсорбції аніонного чорного та темно-зеленого барвників відбувається в межах рН 5–6,5. Адсорбція аніонного чорного на поверхні монтморилоніту є стійкою в межах рН 3-10, що обґрунтовано можливістю утворення комплексних сполук між ними та функціональними групами аніонних барвників, та доведено утворенням хімічних та фізико-хімічних взаємодій завдяки численним водневим та Ван-дер-ваальсовим зв'язкам між барвником та обмінними катіонами монтморилоніту.

Розроблено склад пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту. Показано, що отримані пігментні концентрати характеризуються високою криючою здатністю, стійкістю у часі. Їх застосування у складі покривних композицій дозволяє зменшити витрати покривної фарби для оздоблення, товщину покривної плівки під час оздоблення шкіри та отримати покриття з високими показниками якості за рівнем адгезії до сухої і мокрої шкіри, стійкістю покриття до багаторазових вигинів, сухого та мокрого тертя.

Встановлено підвищення фізико-механічних властивостей полімерних плівок на основі акрилового плівкоутворювачі та забарвлених дисперсій монтморилоніту. Максимальний рівень міцності плівок досягається при витратах 1,5–2,0 % монтморилоніту в складі пігментного концентрату від сухого залишку полімеру, що підтверджено зростанням втричі модуля еластичності та межі міцності, а також зниженням на 11,5 % видовження при

розриві для полімерно-мінеральних плівок. Показано, формування полімерно-мінерального покриття за температури 60 °C посилює ефект структурування полімеру, підвищує на 40 % межу міцності плівок і знижує на 10 % їх видовження при розриві.

Підвищення фізико-механічних властивостей полімерних плівок є результатом фізичної адсорбції та пов'язано з утворенням відносно міцних координаційних зв'язків полімеру з активними функціональними центрами базальних поверхонь монтморилоніту.

Показано, що застосування забарвлених дисперсій монтморилоніту та пігментних концентратів на їх основі підвищує фізико-механічні властивості покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію, сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.

Методом симплексно-решітчастого планування здійснено моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір та отримано раціональні співвідношення компонентів покривної композиції, що забезпечують формування покриття із необхідним рівнем експлуатаційних властивостей, яке характеризується високою адгезією до шкіри, стійкістю до сухого та мокрого тертя, еластичністю та міцністю.

З використанням експертного методу шляхом узагальнення думок висококваліфікованих в шкіряній галузі експертів оцінено рівень якості шкір для верху взуття з полімерно-мінеральним оздобленням за показниками фізичних, функціональних та гігієнічних властивостей. Визначення вагомості показників якості шкір для верху взуття та розрахунку коефіцієнту конкордації здійснено методом ранжування. Встановило, що для шкір для верху взуття найбільш вагомими є показники: адгезія покриття до сухої шкіри; стійкість покриття до багаторазового вигину; адгезія покриття до мокрої шкіри та стійкість покриття до мокрого тертя. За результатами оцінювання комплексного показника якості доведено, що комплексний показник якості

розробленої шкіри з полімерно-мінеральним оздобленням на 20,2 % перевищує показник базового аналогу.

За результатами промислової апробації результатів дисертаційного дослідження у виробничих умовах ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН» встановлено, що шкіри оздоблені із використанням модифікованого монтморилоніту характеризуються підвищеними показниками якості. Використання модифікованого монтморилоніту для оздоблення шкір не вимагає переоснащення виробництва або додаткового устаткування, дозволяє розширити асортимент матеріалів для оздоблення та підвищити економічну ефективність виробництва шкір для верху взуття. Очікувана економічна ефективність становить 686,7 грн на 100 м<sup>2</sup> за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір для верху взуття оздоблених з використанням полімерно-мінерального покриття.

**Ключові слова:** шкіра, монтморилоніт, модифікація, пігментний концентрат, полімерний плівкоутворювач, покриття, оздоблення, якість, властивості, міцність, комплексний показник якості.

## ANNOTATION

**Bondaryeva A.O. Quality formation of natural leather with the polymer-mineral finishing. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.**

Dissertation for the degree of a doctor of philosophy in specialty 076 – Entrepreneurship, trade and stock exchange activities. – State University of Trade and Economics, Kyiv, 2022.

The dissertation is devoted to solving important tasks of successful business and trade activity by quality formation of natural leather with the polymer-mineral finishing using pigment concentrates based on colored dispersions of modified montmorillonite.

Trends in the development of the leather industry were analyzed to justify effective business activity, competitiveness of domestic products and the formation of an assortment policy for natural leather. It was shown that a characteristic feature of

Ukraine's foreign trade was the export of semi-finished leather from cattle hides. The main counter-party country for Ukraine is Poland. The volume of export of finished leather in the geographical structure is 50,3% and the import is 88,9%. It is shown that leathers with a natural surface were more competitive than polished leathers with an artificial surface. The part of leather with a natural front surface in the structure of world imports is 46%. This indicates the necessity of forming product positions as the most competitive in the international environment.

The influence of preparatory, tanning and finishing processes and operations on the quality formation of natural hides was analyzed. It was shown that ensuring the quality of leathers during coating is implemented through the selection of film-forming materials, mineral pigments, binding components, etc. Modern approaches in covering finishing of leathers are based on the application of compact finishing, which focuses on the improved composition of covering compositions, reducing the thickness of the coating, using finishing materials with high hiding power and high compatibility.

The use of pigment concentrates based on colored dispersions of montmorillonite for the formation of a polymer-mineral leather coating is foreseen. It was shown that the bifunctional nature of montmorillonite can provide targeted correction of electrical inhomogeneity of the mineral surface, maximum dispersion of particles and surface modification of montmorillonite to obtain high-quality polymer-mineral coating and leathers.

The choice of materials and anionic dyes for the modification of montmorillonite in order to obtain pigment concentrates was substantiated. The expediency of using a polymer-mineral coating for finishing leathers for the upper of shoes as the most demanded material for the manufacture of leather products for various purposes has been proven.

Besides, the effect of sequential modification of aqueous dispersions of montmorillonite with cationic and anionic compounds on the structural and charge characteristics of mineral dispersions was studied. The effect of chemical dispersion of aqueous dispersions of montmorillonite agglomerates after adding solutions of

sodium salts was established. It was found that further modification of dispersed montmorillonite with hydroxochromic complexes provides a change in the surface chemistry and structure of the mineral.

It was shown that the surface of montmorillonite after cationization ensures intensive attraction of molecules of the dispersion medium of anionic dyes, formation of a monomolecular layer with the help of hydrogen bonds and obtaining intensively colored dispersions of montmorillonite. Furthermore, it has been proven that anionic dyes are able to adsorb on the cationic surface of montmorillonite at a «montmorillonite: dye» 1:1 ratio.

The maximum level of adsorption of anionic black and dark green dyes occurred in the range of pH 5–6.5. Adsorption of anionic black dye on the surface of montmorillonite was stable in the range of pH 3-10. The formation of chemical and physicochemical interactions between the dye and exchangeable cations of montmorillonite due to numerous hydrogen and Van-der-Waals bonds has been proved.

The composition of pigment concentrates based on colored dispersions of montmorillonite has been developed. The obtained pigment concentrates were characterized by high hiding power and stability over time. The use of pigment concentrates makes it possible to reduce the cost of coating paint for decoration, the thickness of the coating film, and obtain a coating with high quality indicators, namely, the level of adhesion to dry and wet skin, the resistance of the coating to repeated bending, dry and wet friction.

An increase in the physical and mechanical properties of polymer films based on an acrylic film former and colored montmorillonite dispersions also has been studied. The maximum level of film strength was achieved at a consumption of 1,5–2,0% of montmorillonite. This was confirmed by a three-fold increase in the modulus of elasticity and strength limit, as well as an 11,5% decrease in elongation at break of polymer films. The formation of a polymer-mineral coating at a temperature of 60 °C increases the effect of polymer structuring, increases the strength limit of films by 40 % and reduces their elongation at break by 10 %.



The increase in physical and mechanical properties of polymer films is the result of physical adsorption and is associated with the formation of relatively strong coordination bonds of the polymer with the active functional centers of montmorillonite.

It was shown that the use of pigment concentrates increases the physical and mechanical properties of the covering films, plasticizes and structures the polymer composition, helps to obtain leathers with high organoleptic characteristics of the front surface, namely, the grain, and a nice grip.

Using the method of simplex-lattice planning, the quality indicators of the leather finishing coating were modeled. A thoughtful ratio of the components of the coating composition was obtained, which ensures the formation of a coating with the required level of operational properties, high adhesion to the leather, resistance to dry and wet friction, elasticity and strength.

Using the expert method, the quality level of leathers for the upper of shoes with a polymer-mineral finish was assessed according to 10 indicators of physical, functional and hygienic properties. It has been studied that the most important indicators for upper of shoes leathers were adhesion of the coating to dry leather; resistance of the coating to repeated bending; adhesion of the coating to wet leather and resistance of the coating to wet friction. It has been proven that the comprehensive indicator of the quality of the developed leather with a polymer-mineral finish exceeds the indicator of the basic analogue by 20.2%.

The industrial approval of the results of the dissertation study was carried out in the «Richman Trading House» LLC industrial conditions. It has been established that leather finishes using modified montmorillonite are characterized by increased quality indicators. The use of modified montmorillonite for finishing leathers does not require re-equipment of production or additional equipment, allows to expand the range of materials for finishing and to increase the economic efficiency of the production of leathers for shoe uppers. The expected economic efficiency from the implementation may amount to 686.7 UAH per 100 m<sup>2</sup> due to the saving of chemical

materials and the corresponding reduction in the cost of leather for the upper of shoes finished with the use of a polymer-mineral finishing coating.

**Key words:** leather, montmorillonite, modification, pigment concentrate, polymer film former, coating, finishing, quality formation, properties, strength, structure, comprehensive quality indicator.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2020. № 2. С. 97–109. (*Index Copernicus*, реферативна база даних «Україніка наукова», *Google Scholar*). DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2020\(34\)08](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2020(34)08). (Особистий внесок здобувача – встановлення змін фізико-механічних властивостей полімерного покриття з використанням монтморилоніту та обґрунтовано ефекти структуривання полімерної матриці для оздоблення шкір).

2. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Розробка та використання гібридних пігментів у покривному оздобленні шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. № 2 (283). С. 26–35. (*Google Scholar h5-Index: 10; Polish Scholarly Bibliography Score: 2*). DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2020-283-2-26-35>. (Особистий внесок здобувача – розроблено склад пігментного концентрату на основі монтморилоніту, досліджено показники якості покриття для оздоблення шкір).

3. Бондарєва А., Жалдак М., Мокроусова О. Україна на світовому ринку шкіряних матеріалів. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2021. № 2. С. 16–32. (*Index Copernicus*, реферативна база даних «Україніка наукова», *Google Scholar*). DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2021\(38\)02](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2021(38)02). (Особистий внесок здобувача – аналіз зовнішньоторговельної діяльності на ринку шкіряних матеріалів, порівняння й узагальнення статистичної інформації, висновок щодо ключових тенденцій розвитку ринку шкір різних способів оздоблення в Україні та світі).

4. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Касьян Е. Є. Моделювання показників якості покриття шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2021. № 4 (299). С. 115–122. (*Google Scholar h5-Index: 10; Polish Scholarly Bibliography Score: 2*). DOI: <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2021-299-4-115-122>. (*Особистий внесок здобувача – проведено моделювання показників якості покриття шкір, оптимізацено склад покривної композиції на основі плівкоутворювачів та пігментного концентрату, досліджено вплив компонентів покривних композицій на експлуатаційні властивості покриття шкір*).

5. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena, Okhmat Olena. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 320. pp. 198–203. (*Scopus*). DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.320.198>. (*Особистий внесок здобувача – розроблено алгоритм отримання пігментних концентратів на основі дисперсії монтморилоніту, досліджено адсорбцію аніонних барвників на модифікованій поверхні мінералу, досліджено показники отриманого пігментного концентрату*).

6. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena. The acrylic/montmorillonite nanocomposites for leather finishing. ICAMS Proceedings of the International conference on Advanced Materials and Systems. 2020. С. 43–47. (*Scopus*). DOI: <https://doi.org/10.24264/icams-2020.I.3>. (*Особистий внесок здобувача – аналіз впливу мінеральної складової на зміну властивостей полімерної матриці*).

7. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК С14С 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Винахідники Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: КНТЕУ. № 202003432; заявл. 05.06.2020. опубл. 12.10.2020. офіційний бюлетень «Промислова власність», бюл. № 19/2020. (*Особистий внесок здобувача – патентний пошук, аналіз результатів, підготовка формули та опис корисної моделі*).

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

8. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : колективна монографія ; за ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ успіху, 2020. С. 305–314. *(Особистий внесок – досліджено вплив дисперсій монтморилоніту на ефективність зафарбовування шкіряного велюру).*

9. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Перспективи полімерно-мінерального оздоблення натуральних шкір. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі* : зб. тез доп. XVIII Всеукр. наук. конф. молодих учених та студентів, 18–19 квіт. 2019 р. Київ : КНУТД, 2019. С. 409–410. *(Особистий внесок – досліджено перспективні напрями в оздобленні шкір із застосуванням монтморилоніту).*

10. Кужель Я. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Пігментні концентрати для покривного оздоблення натуральних шкір. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості* : матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 14–15 лист. 2019 р. Херсон : ХНТУ. 2019. С.10–11. *(Особистий внесок – розроблено схему послідовної модифікації монтморилоніту для ефективної адсорбції аніонних барвників та досягнення високої криючої здатності пігментних концентратів).*

11. Anna Bondaryeva, Olena Mokrousova, Olena Okhmat. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Materials Engineering and Modern Manufacturing* : Book of abstract of the 28th International Baltic Conference, October 22-23. 2020. Lithuania, Kaunas. P. 29–30. *(Особистий внесок – досліджено властивості пігментних концентратів на основі монтморилоніту для оздоблення шкір).*

12. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. Пластифікація акрилового полімеру модифікованою дисперсією

монтморилоніту. *Advanced Polymer Materials and Technologies* : зб. наук. праць за матер. III (дистанційної) Міжнар. наук. конф., 14–15 квіт. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 54–59. (*Особистий внесок – встановлено вплив модифікованого монтморилоніту на структурування та пластифікацію акрилових плівкоутворювачів*).

13. Бондарєва А. О., Кужель Я. А., Мокроусова О. Р. Гібридні пігменти для оздоблення шкір. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 13. (*Особистий внесок – проаналізовано доцільність застосування пігментних концентратів на основі монтморилоніту для полімерно-мінерального оздоблення шкір*).

14. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 30. (*Особистий внесок – досліджено та проаналізовано якість рідинного фарбування шкіряного велюру із застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту*).

15. Майстренко Л. А., Євтушок Д. П., Бондарєва А. О. Особливості структурування дерми нанокompозитами монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 18. (*Особистий внесок – виявлено ефект структурування колагену дерми нанодисперсіями та композитами на основі монтморилоніту*).

16. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Управління якістю шкір різних способів оздоблення. *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта* : зб. тез VIII Міжнар. наук.–практ. інтернет-конф., 22–23 квіт. 2021 р. Полтава : ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», 2021. С. 48–51. (*Особистий внесок – досліджено напрями управління якістю шкір удосконаленням та розробкою сучасних способів оздоблення шкір*).

17. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Властивості полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Сучасна товарознавча експертиза: теоретичні розробки, практичний досвід, проблеми і перспективи тези доповідей* : Матеріали I-ої Міжнар. наук.–практ. конф., 30 верес. 2021 р. Львів : Вид-во «Растр-7», 2021. С. 59–62. (Особистий внесок – досліджено експлуатаційні властивості покриття та виявлено рівень якості оздоблених шкір).

18. Жалдак М. П., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Інноваційні підходи до підвищення екологічності виробництва натуральних шкір. *Глобалізаційні виклики розвитку національних економік* : тези доп. II Міжнар. наук.–практ. конф., 19–21 жовт. 2021 р. Київ : КНТЕУ, 2021. С. 405–408. (Особистий внесок – проаналізовано способи екологізації виробництва шкір на різних етапах виробництва із застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту).

19. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування експлуатаційних властивостей взуттєвого велюру у фарбувальних процесах. *Актуальні питання експертної та оціночної діяльності* : матер. II Міжнар. наук.–практ. конф., 25–26 лист. 2021 р. Старобільськ–Полтава, 2021. С. 44–46. (Особистий внесок – досліджено ефективність впливу модифікованого монтморилоніту на показники якості та ефективність формування властивостей натуральних шкір).

## ЗМІСТ

	<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b>	17
	<b>ВСТУП</b>	18
<b>Розділ 1</b>	<b>СУЧАСНІ ПІДХОДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР З ПОКРИВНИМ ОЗДОБЛЕННЯМ</b>	26
1.1	Стан та перспективи розвитку торгівлі натуральними шкірами в Україні.	26
1.2	Чинники формування якості натуральних шкір різних видів покривного оздоблення.	39
1.3	Інноваційні підходи у покривному оздобленні натуральних шкір.	50
	Висновки до розділу 1.	57
	Список використаних джерел до розділу 1	59
<b>Розділ 2</b>	<b>ОБ’ЄКТ, ПРЕДМЕТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	67
2.1	Обґрунтування вибору й характеристика об’єктів дослідження.	67
2.2	Вимоги до якості натуральних шкір з покривним оздобленням.	76
2.3	Характеристика методів досліджень	80
	Висновки до розділу 2	87
	Список використаних джерел до розділу 2	89
<b>Розділ 3</b>	<b>РОЗРОБКА ПІГМЕНТНОГО КОНЦЕНТРАТУ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ПОКРИВНОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР</b>	93
3.1	Постадійна модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками аніонної та катіонної природи.	93
3.2	Поверхневі зміни монтморилоніту в результаті адсорбційного щеплення аніонних барвників.	104
3.3	Закономірності хімічних взаємодій модифікованого монтморилоніту з аніонними барвниками.	108
3.4	Отримання та властивості пігментного концентрату на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту.	113

Висновки до розділу 3	118
Список використаних джерел до розділу 3	120
<b>Розділ 4 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ</b>	123
4.1 Вплив мінеральної складової на формування структури полімерної матриці для оздоблення шкір .	123
4.2 Закономірності структування полімерно-мінеральної композиції	130
4.3 Фізико-механічні та хімічні властивості полімерно-мінеральних композицій та плівок на їх основі для оздоблення шкір.	136
Висновки до розділу 4	141
Список використаних джерел до розділу 4	143
<b>Розділ 5 ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР З ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНИМ ОЗДОБЛЕННЯМ</b>	145
5.1 Моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір та оптимізація складу покривної композиції.	145
5.2 Оцінювання якості покриття та шкір з полімерно-мінеральним оздобленням.	153
5.3 Комплексний показник якості шкір з полімерно-мінеральним оздобленням.	155
Висновки до розділу 5	165
Список використаних джерел до розділу 5	166
<b>ВИСНОВКИ</b>	168
<b>ДОДАТКИ</b>	172



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КВЕД	–	класифікатор видів економічної діяльності
ММТ	–	монтморилоніт
ММТ–Na <sup>+</sup>	–	монтморилоніт, модифікований карбонатом натрію
ММТ–Cr <sup>3+</sup>	–	монтморилоніт, послідовно модифікований карбонатом натрію та основним сульфатом хрому (III)
ММТ–AD	–	монтморилоніт, послідовно модифікований карбонатом натрію, основним сульфатом хрому (III) та аніонним барвником
ММТч	–	забарвлена дисперсія монтморилоніту чорного кольору
ММТз	–	забарвлена дисперсія монтморилоніту зеленого кольору
ПК	–	пігментний концентрат
ПКч	–	пігментний концентрат чорного кольору
ПКз	–	пігментний концентрат зеленого кольору
ОСХ	–	основний сульфат хрому
ВРХ	–	велика рогата худоба
КПЯ	–	комплексний показник якості
УКТЗЕД	–	українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності

## ВСТУП

Сучасний асортимент шкіряних матеріалів, які широко використовують для виготовлення взуття, одягу, галантерейних виробів, меблів, оббивки салонів автомобілів та літаків, включає натуральні шкіри – лицьові з покривним оздобленням та ворсові. Частка ворсових шкір в загальному виробництві шкір в Україні достатньо невелика і становить, в середньому, 5-8 %. Всі інші шкіри, що виготовляють на вітчизняних та світових підприємствах, це лицьові шкіри з покривним оздобленням. Залежно від якості лицьової поверхні шкіри можуть виготовляти з натуральною лицьовою поверхнею (частка 30-40 %) шляхом покривного оздоблення через нанесення тонкої захисної полімерної плівки, іноді прозорої та безбарвної. Однак наявність дефектів лицьової поверхні (подряпин, порізів, укусів комах, слідів від таврування тощо) потребує часткового зашліфування лицьової поверхні, формування багат шарового забарвленого покривного оздоблення та виготовлення шкір із штучною лицьовою поверхнею, частка яких займає майже 60 % загального випуску.

Покривне оздоблення займає основне місце у переліку оздоблювальних процесів виготовлення натуральних шкір та забезпечує надання шкірі високих естетичних властивостей: рівномірного забарвлення по всій площі, гарного зовнішнього вигляду, блиску або матовості покриття, різноманітного фантазійного поєднання декількох відтінків кольорів. Також шкіра набуває необхідних експлуатаційних властивостей: високої адгезії покриття до шкіри, стійкості до сухого і мокрого тертя, до розтягування, до багаторазових вигинів, до дії води, світла, високих і низьких температур, органічних розчинників, які використовують під час хімічної чистки. Надзвичайно важливими є також гігієнічні властивості: паро- та повітропроникність шкіри і покривної плівки.

Покриття, яке наносять для оздоблення лицьової поверхні шкіри у вигляді покривної композиції має такий склад: полімерний плівкоутворювач, який формує покривну плівку; пігментний концентрат, який забарвлює у необхідний колір покривну плівку; воскову емульсію, яка надає покриттю

блиск і гідрофобність; пластифікатор для зниження жорсткості покривної плівки або підвищення морозостійкості; диспергатор або емульгатор, які стабілізують покривну композицію. Найбільша масова частка в покривній композиції належить плівкоутворювачу (50-60 мас.ч.) та пігментному концентрату (10-15 мас.ч.), що обумовлює їх вирішальне значення для формування якісного покривного оздоблення шкіри.

Асортимент полімерних плівкоутворювачів для покривного оздоблення шкір достатньо широкий і включає поліуретанові, поліакрилатні, нітроцелюлозі, а для забезпечення достатніх експлуатаційних властивостей шкір використовуються суміш плівкоутворювачів різної природи.

Для надання необхідного кольору або відтінку натуральним шкірам використовують пігментні концентрати, які містять пігмент, зв'язуючу речовину або загущувач, диспергатор, пластифікатор, антисептик та розчинник. Серед зв'язуючих речовин найпоширенішими є казеїн, метилцелюлоза або синтетичні акрилові загущувачі. В разі виготовлення казеїнових пігментних концентратів використовують фенольні антисептики для подовження термінів їх зберігання.

Сучасні вимоги до шкіряних виробів через щорічну зміну модних тенденції та дизайнерських рішень вимагають постійного та швидкого оновлення асортименту шкір, що забезпечується оздобленням лицьової поверхні в широкому кольоровому спектрі, формуванням багатокольорового покриття зі складними ефектами тиснення, нарізання або імітації різної текстури.

Надання необхідного кольору або відтінку – найскладніша задача для виробництва шкіри, оскільки кольорова гама існуючих пігментних концентратів достатньо обмежена, що обумовлено складністю їх отримання та хімічною основою. Ускладняється дана ситуація тим, що для отримання пігментного концентрату як зв'язуючу речовину переважно використовують харчовий білок – казеїн. Казеїновий пігментний концентрат має ряд недоліків – низьку агрегативну стійкість при зберіганні, невисоку покривну здатність, загниває без антисептика, характеризується вузькою гамою кольорів.

Питанням формування якості натуральних шкір різного цільового призначення присвячені роботи багатьох вітчизняних та зарубіжних вчених А.Г. Данилковича, О.А. Андрєєвої, В.П. Плаван, А. Cavington С. Gaidau тощо. Формування структури та властивостей натуральних шкір за рахунок використання високодисперсних алюмосилікатів досліджено у роботах О.Р. Мокроусової, О.П. Козарь, В.А. Паламар, М.П. Жалдак, М.О. Марухленко, Y. Chen, Y. Bao, J. Ma, Y. Wangi, Y. Zhao та інших. Удосконаленню якості натуральних шкір із полімерним оздобленням присвячені роботи Е.Є. Касьяна, А.В. Смілої, В.І. Ліщука та інших.

Перспективним напрямком вирішення завдання формування якості натуральних шкір з покривним оздобленням є *отримання пігментних концентратів на мінеральній основі – модифікованому монтморилоніті, та використання їх для створення полімерно-мінерального покриття під час оздоблення шкіри*. Необмежена кількість мінералу в Україні, дешевизна та простота модифікації може розширити сировинну базу матеріалів для оздоблення шкір з широким спектром експлуатаційних властивостей. Здатність дисперсій монтморилоніту до модифікації дасть змогу отримати екологічно чисті пігментні концентрати широкої кольорової гама, насиченого забарвлення з покращеними технологічними властивостями (міцність, еластичність, покривна здатність), а також дозволить виключити зі складу покривних композицій казеїнові пігментні концентрати та інші допоміжні речовини. Висока дисперсність монтморилоніту, здатність до тиксотропії обумовить отримання пігментних концентратів стійких у часі, а використання мінеральної основи у покривній композиції сприятиме структуруванню полімеру та покращенню експлуатаційних властивостей покриття для шкір, в цілому.

Синтез широкої кольорової гама пігментних концентратів для шкіряної промисловості та інших технічних галузей є можливим шляхом адсорбційного щеплення різних аніонних барвників на поверхні позитивно-зарядженого монтморилоніту, модифікацію та отримання якого буде виконано гідроксохромовими комплексами.

В цілому, формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним покривним оздобленням можливо забезпечити шляхом застосування нових композиційних матеріалів на основі модифікованого монтморилоніту та полімерних плівкоутворювачів.

Отже, формування сучасних підходів щодо забезпечення якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням є актуальною задачею.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Державного торговельно-економічного університету за держбюджетною темою: «Формування властивостей матеріалів та оздоблювальних покриттів для виготовлення шкір», номер державної реєстрації НДР 0121U113118, термін виконання: III кв. 2021 р. – III кв. 2023 р.

**Метою** даного дослідження є формування якості натуральних шкір з покривним оздобленням із застосуванням пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій модифікованого монтморилоніту.

Для досягнення зазначеної мети в роботі поставлено такі **завдання**:

- провести аналіз торговельної діяльності України та світу на ринку шкіряних матеріалів;
- визначити чинники, що пов'язані із забезпеченням необхідних показників якості лицьової поверхні натуральних шкір;
- провести аналіз нормативного забезпечення вимог щодо якості натуральних шкір та обґрунтувати номенклатуру показників якості оздоблювального покриття та шкір з полімерним оздобленням;
- дослідити вплив постадійної модифікації монтморилоніту сполуками аніонної та катіонної природи на зміну структурних властивостей мінералу;
- дослідити характер взаємодії модифікованого монтморилоніту з аніонними барвниками, розробити склад та оцінити властивості отриманого пігментного концентрату;
- встановити вплив мінеральної складової на формування структури полімерної матриці для оздоблення шкір;

– встановити параметри структурування полімерно-мінеральної композиції, фізико-механічні та хімічні властивості полімерно-мінеральних композицій для оздоблення шкір;

– оптимізувати показники якості натуральних шкір та склад покривної композиції для оздоблення;

– дослідити фізико-механічні властивості та якість покриття натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням;

– оцінити комплексний показник якості шкір з полімерно-мінеральним оздобленням та провести промислову апробацію шкір для верху взуття з полімерним оздобленням із застосуванням модифікованого монтморилоніту та визначити очікувану економічну ефективність використання полімерно-мінерального оздоблення.

**Об'єктом** дослідження є натуральні шкіри, покривне оздоблення яких виконано із застосуванням оздоблювального полімерно-мінерального покриття на основі модифікованого монтморилоніту.

**Предметом** дослідження є якість і властивості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням та складових покривних композицій.

**Методи досліджень.** Вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань вирішувалось за допомогою стандартних, загальнонаукових методів теоретичного узагальнення (аналізу, синтезу тощо), методів товарознавчих досліджень (експертного, органолептичного, вимірювального, розрахункового тощо), а також сучасних методів досліджень: рентгеноструктурного аналізу, спектрофотокolorиметричного, ІЧ-спектроскопічного тощо. Дослідження показників якості натуральних шкір здійснювали за допомогою хімічних та фізико-механічних методів.

**Наукова новизна** одержаних результатів полягає у встановленні закономірностей формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням шляхом застосування забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту з подальшим використанням мінеральної основи у покривній композиції для оздоблення шкір.

При цьому *вперше*:

- встановлено закономірності та механізм взаємодії поверхні мінералу із активними групами аніонних барвників;

- оптимізовано витрати модифікованих дисперсій монтморилоніту та полімерних плівкоутворювачів для оптимального складу полімерно-мінеральної композиції;

*удосконалено:*

- напрями модифікації монтморилоніту для розширення асортименту матеріалів на основі мінералу для формування якості натуральних шкір;

*набуло подальшого розвитку:*

- обґрунтування можливості використання модифікованого монтморилоніту для отримання пігментного концентрату для покривного оздоблення шкір;

- дослідження впливу отриманих модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування структури полімерної матриці.

**Практична значимість** дослідження полягає у:

- розширенні асортименту оздоблювальних матеріалів для виробництва шкір;

- заміні казеїну як зв'язуючої речовини для отримання пігментних концентратів;

- оздобленні натуральних шкір із застосуванням модифікованого монтморилоніту;

- апробації у виробництві оздоблення натуральних шкір з використанням полімерно-мінерального покриття на основі модифікованого монтморилоніту.

Новизна технічних рішень захищена патентом України на корисну модель і актом промислової апробації результатів наукового дослідження.

Результати дисертаційної роботи використано в освітньому процесі підготовки студентів Київського торговельно-економічного фахового коледжу ДТЕУ.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виборі теми дисертації, обґрунтуванні та формулюванні мети, об'єкту, методів досліджень, визначенні завдань наукового дослідження, проведенні теоретичного обґрунтування та експериментальних досліджень, обробці одержаних даних, апробації результатів досліджень, формулюванні висновків.

Експериментальні дослідження проводились в лабораторіях кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету; кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну; Інституту хімії високомолекулярних сполук (м. Київ).

У наукових роботах, опублікованих у співавторстві здобувачу належать формулювання основних ідей, організація та проведення досліджень, аналіз отриманих даних, формулювання висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертації впродовж 2018–2022 рр. доповідались, обговорювались та отримали позитивну оцінку на міжнародних та всеукраїнських конференціях і симпозіумах, а саме: XVIII Всеукраїнській науковій конференції молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (2019, Київ); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості» (2019, Херсон); 28<sup>th</sup> International Baltic Conference «Materials Engineering and Modern Manufacturing» (2020, Литва); International Conference on Advanced Materials and Systems (2020, 2022, Румунія); III Міжнародній науковій конференції «Advanced Polymer Materials and Technologies» (2020, 2022, Київ); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія», (2020, Київ); VIII Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта» (2021, Полтава); I Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасна товарознавча



експертиза: теоретичні розробки, практичний досвід, проблеми і перспективи» (2021, Львів); II Міжнародній науково-практичній конференції «Глобалізаційні виклики розвитку національних економік» (2021, Київ); II Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання експертної та оціночної діяльності» (2021, Старобільськ – Полтава).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць у тому числі: 4 статті у фахових виданнях, 2 англomовні статті у виданнях наукометричної бази Scopus, патент України на корисну модель, 1 розділ у колективній монографії, 11 тез доповідей на міжнародних, всеукраїнських наукових конференціях та симпозиумах.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел із 184 назв, 9 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи викладений на 195 сторінках друкованого тексту, (основний текст дисертації – 153 сторінки), містить 27 таблиць та 32 рисунки. Додатки містять таблиці, рисунки та документи від промислової апробації наукових досліджень.

# РОЗДІЛ 1

## СУЧАСНІ ПІДХОДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР З ПОКРИВНИМ ОЗДОБЛЕННЯМ

### 1.1 Стан та перспективи розвитку торгівлі натуральними шкірами в Україні

Шкіряне виробництво є важливою складовою в структурі легкої промисловості країн світу. В Україні галузь легкої промисловості налічує понад 10 тис. підприємств, з яких 1,5 тис. спеціалізуються на виробництві шкіряних матеріалів та шкіряного взуття [1-2].

Найбільша частка у випуску шкіряних матеріалів підприємствами України забезпечується виробництвом шкір для верху взуття, як основної натуральної сировини для взуттєвих компаній України та світу. Центрами світового виробництва шкіряних матеріалів є Китай, Бразилія, США та Італія. Варто відмітити, що найбільшу частку світового випуску натуральних шкір становлять шкіри, додатково оброблені після дублення. А світовими лідерами країнами-експортерами є США, Бразилія, Аргентина. Шкіряний напівфабрикат займає друге місце. При цьому, найбільші обсяги напівфабрикату експортуються з Італії, Бразилії та Китаю [2].

На світових ринках Україна має переваги у сировинних товарних групах, серед яких, основне місце займає шкіра та хутро [2, 3]. Враховуючи, що зовнішня торгівля для України є важливим чинником економічного розвитку в умовах інтеграції в міжнародне середовище, відкритість економіки України здатна забезпечити позитивну економічну динаміку та сформувати тенденції товарної та технологічної спеціалізацій України [2, 4].

В умовах війни в Україні, викликаною агресією РФ, спостерігається втрата значної частки внутрішніх і зовнішніх ринків, загострюється проблема стабільної діяльності національних товаровиробників, зокрема виробництва шкіри та взуття. На сьогодні одним із найважливіших завдань держави є

втримання промислового виробництва, внутрішнього та зовнішнього ринків продукції легкої промисловості [5-6]. У зв'язку з цим, оцінювання стану зовнішньоторговельної діяльності України на ринку шкіри та шкіряних матеріалів є важливою складовою у прогнозуванні та формуванні напрямів підприємницької та торговельної діяльності в Україні.

Дослідження світових перспектив розвитку шкіряної галузі та виробництва різнофункціональних шкіряних товарів [7] виявили широкий взаємозв'язок прогнозованої динаміки розвитку сировинних матеріалів, технологічного забезпечення шкіряного та взуттєвого виробництва з урахування екологічної та економічної політики міжнародного середовища.

Виявлення основних тенденцій торгівлі шкіряними матеріалами в Україні та світі є важливим для оцінювання стану та перспектив розвитку виробництва шкір, а також визначити тенденції технологічного розвитку шкіряної галузі.

Аналіз виробничих і показників зовнішньоторговельної діяльності вітчизняної легкої промисловості у 2015–2021 рр. засвідчив нестабільні тенденції розвитку [2, 8-9].

Протягом останніх років спостерігається спад виробництва шкіри за кодом 15. Обсяг виробництва зменшився на 64,5 % у 2020 р. порівняно з 2015 р. а у 2021 р. підвищився на 8,3 порівняно з 2020 р. (рис. 1.1). Проте обсяг реалізованої шкіри та виробів з неї збільшився у двічі в 2021 р. проти 2015 р. У 2020 році спостерігався незначний спад обсягів реалізованої шкіри та виробів з неї та становив 5002,5 млн грн (рис. 1.2). Оскільки виробництво шкіри спадає, а обсяг реалізованої шкіри зростає, можна стверджувати про зростання імпорту.

Ринок шкіряних матеріалів в Україні оцінюють відповідно до стану оброблювального матеріалу: сировина, шкіряний напівфабрикат (або краст) та готова шкіра [2].

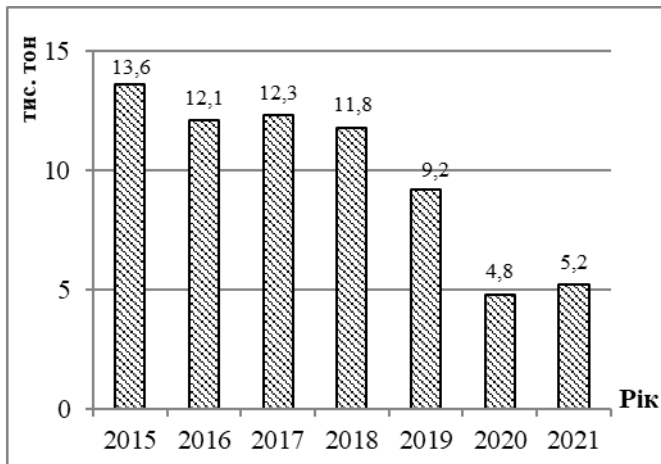


Рис. 1.1 Виробництво шкіри  
у 2015-2021 рр.

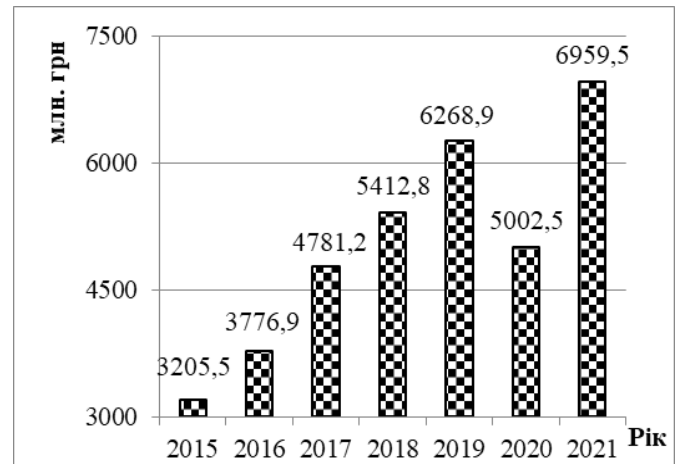


Рис. 1.2 Обсяг реалізованої шкіри та  
виробів з неї за 2015-2021 рр.

Натуральна шкіра класифікується згідно з УКТЗЕД у розділі VIII та відноситься до групи 41 [9], що має назву «Шкури необроблені, шкіра вичинена, натуральне та штучне хутро та вироби з них; шорно-сідельні вироби та упряж; дорожні речі, сумки та аналогічні товари; вироби з кишок тварин (крім кетгуту з натурального шовку)». У свою чергу група поділяється за товарними позиціями: на шкури необроблені (товарна позиція 4101-4103 УКТЗЕД), дублену шкіру чи шкіряний краст (термін «краст» означає шкури, після додублювання, фарбування або жирування до висушування) (товарна позиція 4104-4106 УКТЗЕД) та шкіри додатково оброблені після дублення (товарна позиція 4107-4115 УКТЗЕД). Номер товарної позиції залежить від виду сировини та способу оздоблення (рис. 1.3).

На ринку України найбільший попит мають шкіри зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ), тому аналіз показників зовнішньоторговельної діяльності проведено за товарними позиціями 4104 та 4107 УКТЗЕД.

Динаміка зовнішньої торгівлі України шкірою дубленою із шкур ВРХ, (напівфабрикат – шкіряний краст) (товарна позиція 4104 УКТЗЕД) за 2015-2021 рр. в експорті в десятки разів перевищує імпорт (рис. 1.4 а, б).

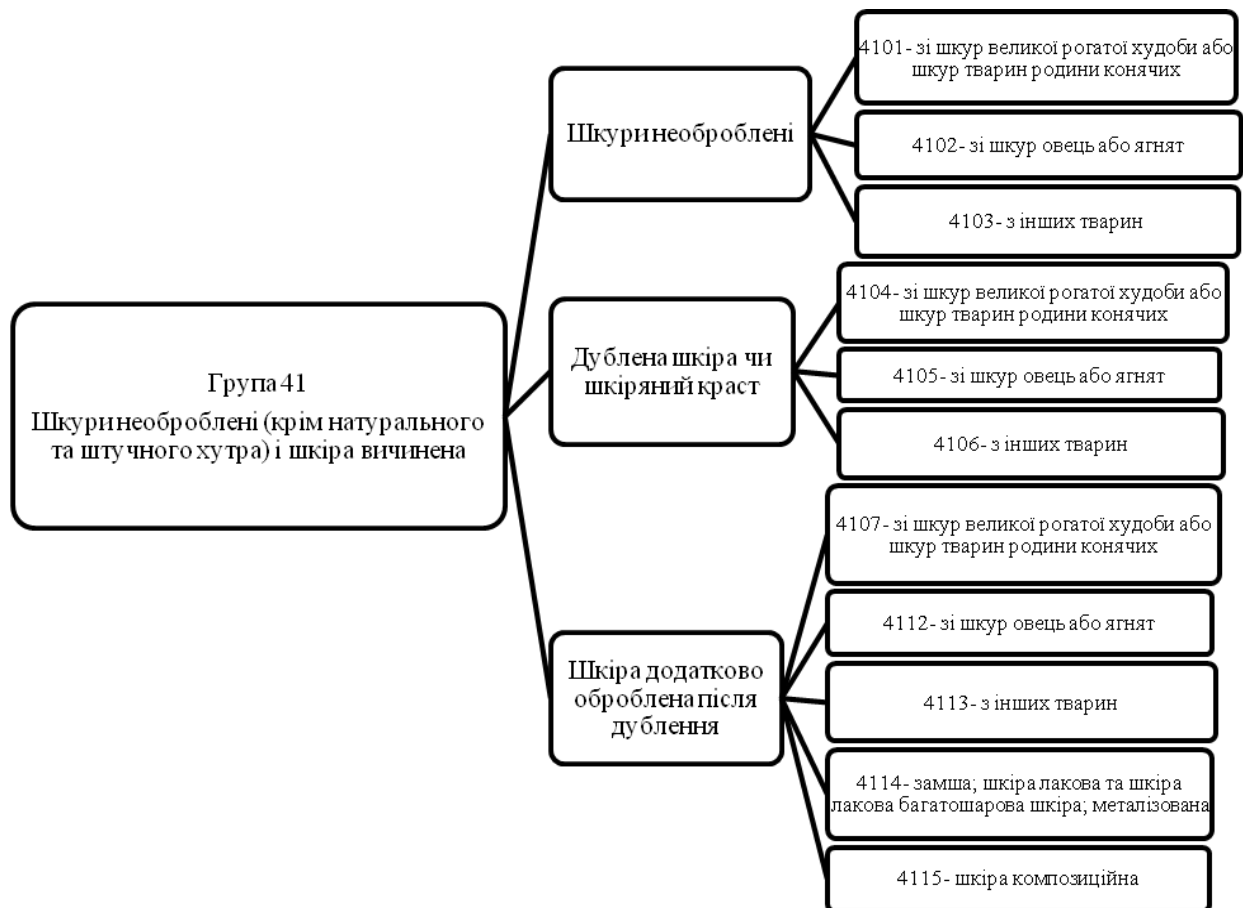
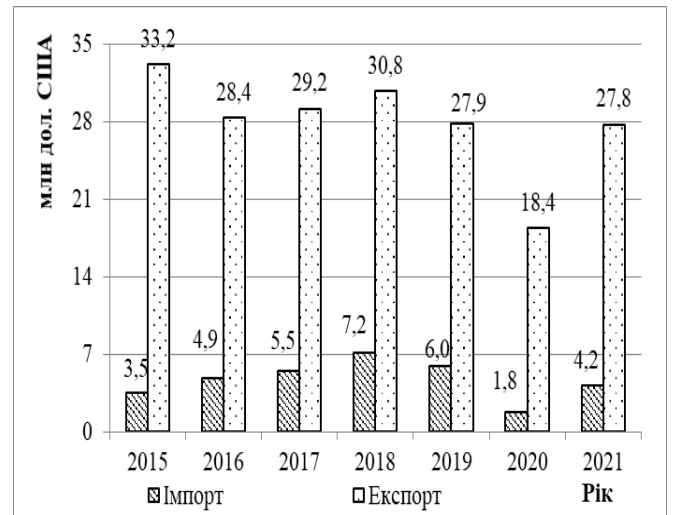
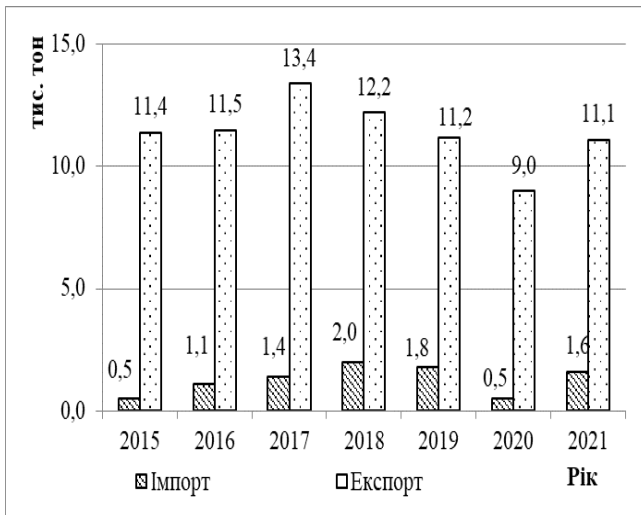


Рис. 1.3 Товарні позиції групи 41 «Шкури необроблені (крім натурального та штучного хутра) і шкіра вичинена»

У 2020 р. Україною експортовано шкіряного напівфабрикату на 32,9 % менше ніж у 2017 р. Обсяги імпорту напівфабрикату в Україну мали нестабільну тенденцію до розвитку. Так, у 2018 р. в Україну завезено на 75,0 % напівфабрикату більше від обсягу імпорту 2015 р., а у 2021 р. обсяг збільшився порівняно з попереднім періодом [2, 9].

У межах досліджень визначено основних країн-експортерів шкіряного напівфабрикату в Україну (товарна позиція 4104 УКТЗЕД) у період 2015-2021 рр. Зазначено, що основним експортером є Італія, яка займає понад половини ринку, питома вага у 2021 р. становила 92,5 % [2]. Також важливими експортерами є Польща та Іспанія (рис. 1.5).



а)

б)

Рис. 1.4 Динаміка експорту та імпорту шкіряного напівфабрикату (товарна позиція 4104) за 2015-2021 рр. у натуральному (а) та грошовому вираженні (б) [9]

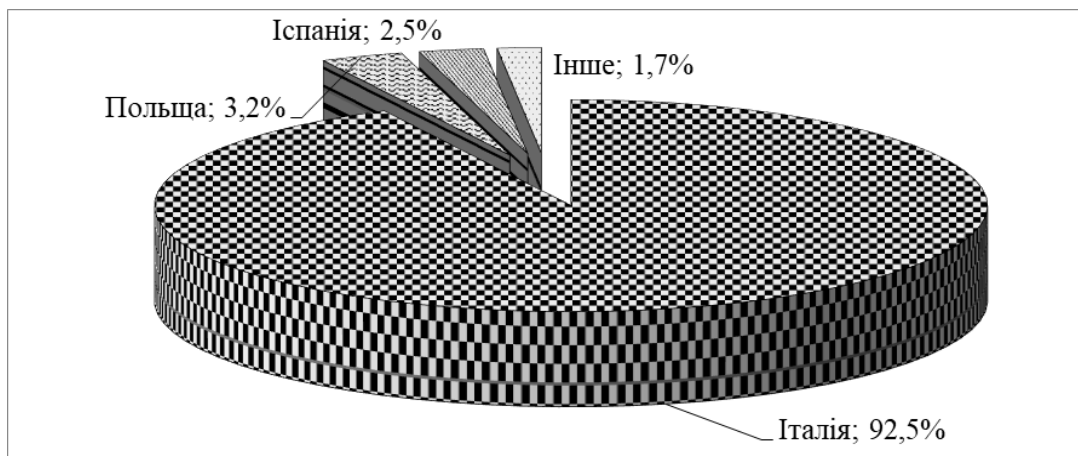


Рис. 1.5 Країни-експортери у 2021 р. шкіряного напівфабрикату (товарна позиція 4104 УКТЗЕД) [9]

Основними країнами-контрагентами, до яких імпортували шкіряний напівфабрикат зі шкур ВРХ без обробки у 2021 р., були Білорусь, Італія, Казахстан (рис. 1.6). Провідне місце в імпорті займає Італія (у 2015 р. питома вага на ринку України складала 72,41 %, а у 2020 р. збільшилася до 92,57 %, але у 2021 зменшилася та становила лише 27,6 %) Лідером була Білорусь із питомою вагою 34,1 % [2].

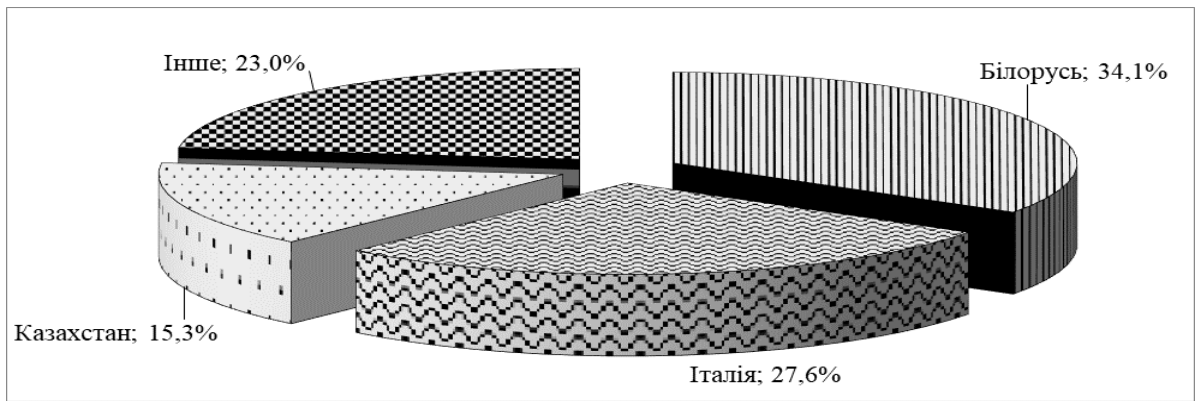
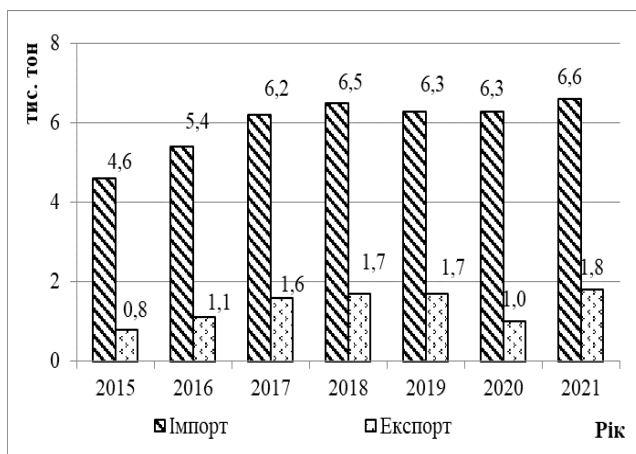
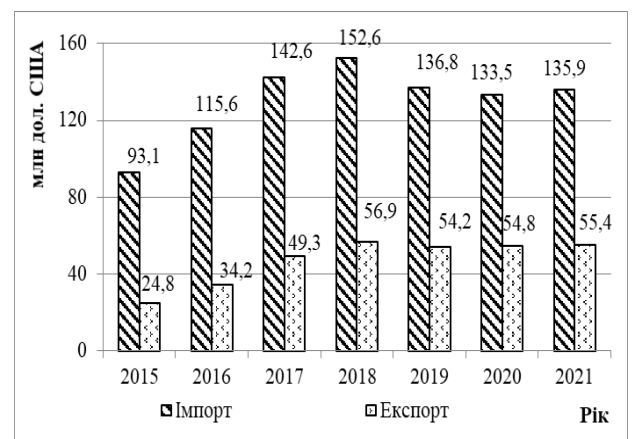


Рис.1.6 Країни-імпортери у 2021 р. шкіряного напівфабрикату (товарна позиція 4104 УКТЗЕД) [9]

Аналіз динаміки зовнішньої торгівлі України шкірою, обробленою після дублення з ВРХ (товарна позиція 4107 УКТЗЕД) у 2015-2021 рр., засвідчує протилежну тенденцію порівняно з дубленими шкірами (товарна позиція 4104 УКТЗЕД) обсяги імпорту значно перевищують експорт (рис. 1.7 а, б).



а)



б)

Рис. 1.7 Динаміка експорту та імпорту шкір, оброблених після дублення з ВРХ (товарна позиція 4107 УКТЗЕД) за 2015–2021 рр. у натуральному (а) та грошовому вираженні (б)

Особливо помітно імпорт збільшився у 2018 р. та становив 6,5 тис. т на суму 152,6 млн \$, що на 38,9 % більше ніж у 2015 р. У 2021 р. цей показник становив 6,6 тис. т на суму 135,9 млн \$ [9].

У межах огляду інформації для шкіри, додатково обробленої після дублення, головним експортером до України є Польща (рис. 1.8). Питома вага експорту з Італії на ринку України у 2015-2021 рр. зменшилась удвічі. З 2017 р. обсяги імпорту до України збільшила Південна Африка.

Основними країнами-контрагентами, які експортували шкіри, додатково оброблені після дублення, в Україну є Польща, Південна Африка, Італія. В експорті Польща займає провідне місце. На рис. 1.8 зображено географічну структуру експорту у 2021 р. за товарною позицією 4107 УКТЗЕД.

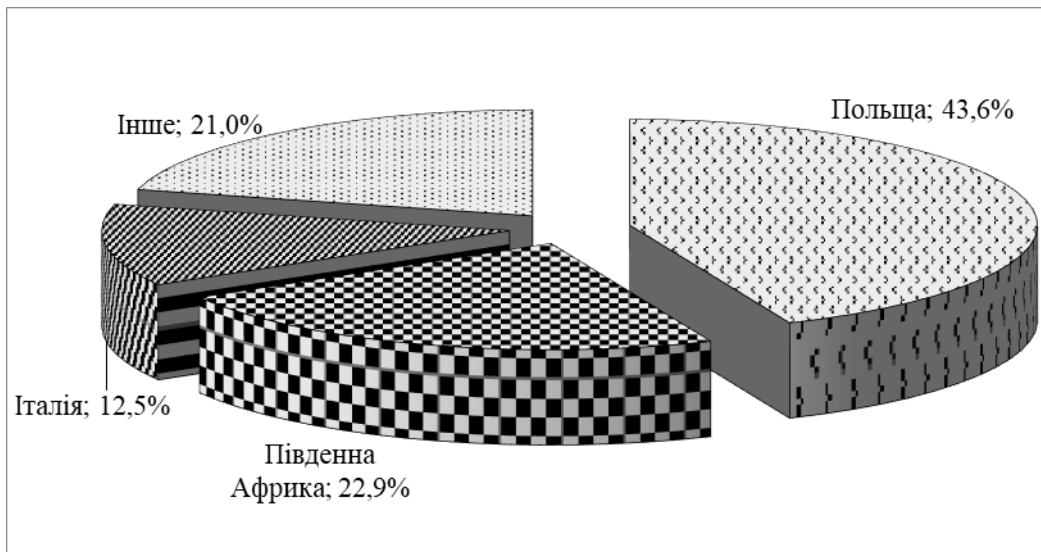


Рис. 1.8 Країни-експортери у 2021 р. шкіри (товарна позиція 4107 УКТЗЕД) [9]

Основними країнами-імпортерами України шкір, додатково оброблених після дублення, у 2021 р. були Польща, Італія, Іспанія (рис. 1.9).

Представлений аналіз країн-контрагентів дозволив встановити, що в експорті України провідне місце займає дублена шкіра без обробки – тобто шкіряний напівфабрикат (товарна позиція 4104 УКТЗЕД), а в імпорті – шкіра, додатково оброблена після дублення (товарна позиція 4107 УКТЗЕД).

У межах аналізу показників зовнішньоторговельної діяльності на ринку шкіряних матеріалів визначено середньорічні ціни при експорті шкіряного напівфабрикату та імпорті шкіри, додатково обробленої після дублення (рис. 1.10).



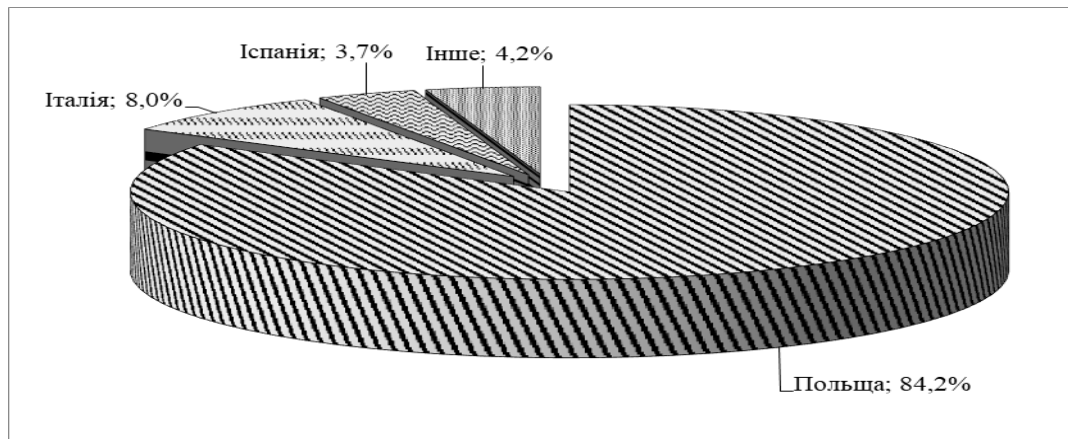


Рис. 1.9 Країни-імпортери у 2021 р. шкіри (товарна позиція 4107 УКТЗЕД) [9]

Встановлено, що ціна на шкіру, оброблену після дублення, в 10 разів більша за ціну дубленої шкіри без обробки. З 2015-2017 рр. ціна на експортовану дублену шкіру без обробки спадає, у 2018 р. спостерігалось збільшення показника, але 2020 року значно зменшилася ціна та становила 21,31 дол. США за тонну. Середньорічні ціни на імпортовану шкіру, оброблену після дублення, у 2015-2018 рр. збільшилися, хоча у 2020 р. дещо зменшилися, і наступного року знову спостерігається збільшення ціни на імпортовану шкіру. Така тенденція негативно впливає на стан вітчизняної шкіряної галузі й обмежує можливості її ефективного розвитку.

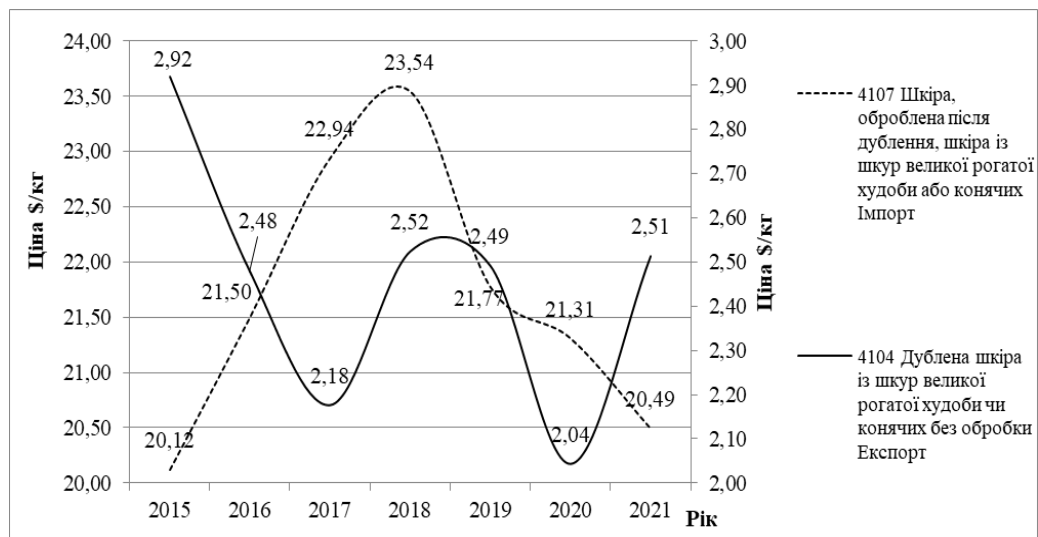


Рис. 1.10 Середня ціна на шкіру в 2015-2021 рр. [9]

На світовому ринку торгівлі [2, 10] протягом 2015-2021 рр. у групі 41 (шкура необроблені і шкіра вичинена) спостерігається спад вартості експорту та імпорту (рис. 1.11). У 2020 р. порівняно з 2015 р. вартість експорту та імпорту знизилась майже на 52 %. У 2021 р. спостерігається підвищення показника.

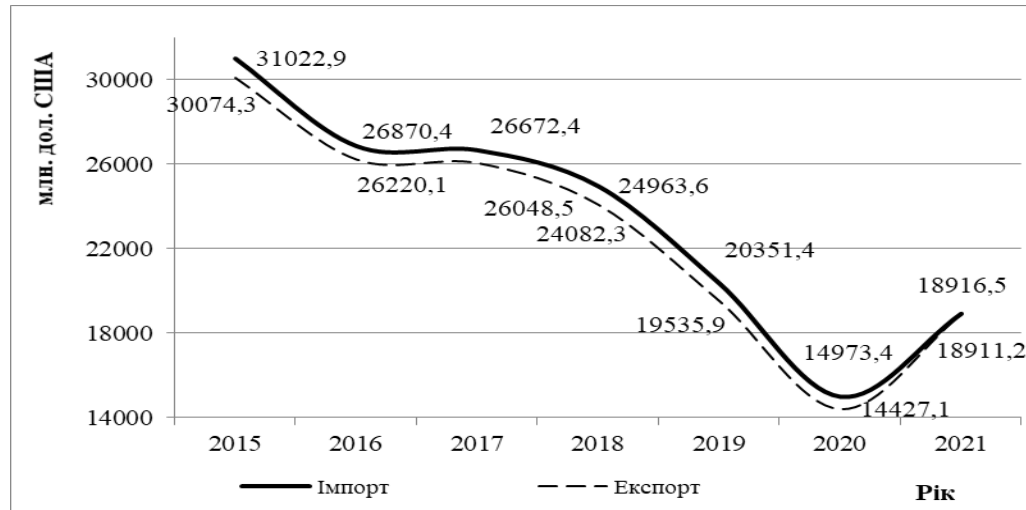


Рис.1.11 Динаміка обсягів експорту та імпорту групи 41 (шкура необроблені і шкіра вичинена) у світі за 2015-2021 рр. у грошовому вираженні, млн \$ [10]

Згідно з ринковим аналізом Міжнародного торговельного центру (International Trade Center, ІТС) [10] (табл. 1.1) встановлено, що найбільше в світі імпортуються шкіри, додатково оброблені після дублення, з ВРХ (товарна позиція 4107).

Таблиця 1.1

#### Частка товарних позицій у вартості світового імпорту у групі 41, % [10]

Товарна позиція	Роки						
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
4101	19,20	17,61	18,07	16,66	13,62	14,42	16,97
4102	2,39	2,27	2,40	2,42	2,24	2,19	2,27
4103	2,09	2,41	2,28	2,37	2,42	2,66	2,02
4104	21,32	20,42	20,57	20,03	19,40	17,99	19,86
4105	0,16	0,15	0,15	0,18	1,84	1,73	1,58
4106	1,79	0,19	1,95	1,98	1,80	1,85	1,42
4107	39,98	41,26	41,26	43,77	45,56	46,45	44,09
4112	2,57	2,42	2,40	2,32	2,62	2,64	2,43
4113	4,79	5,27	4,89	4,89	5,09	2,64	2,43
4114	2,18	2,45	2,49	2,18	2,19	4,58	3,90
4115	1,24	1,40	1,05	0,09	2,17	2,20	2,03

На другому місці товарна позиція 4104 – шкіряний напівфабрикат зі шкур ВРХ або шкур тварин родини конячих, незначну частку становлять шкури необроблені зі шкур ВРХ або шкури тварин родини конячих.

Разом товарні позиції 4104 та 4107 займають основну частку вартості світового імпорту у групі 41. На ринку світового експорту положення аналогічне зі значенням 64 %. Отже, найбільший попит серед всіх видів сировини мають шкіри виготовлені зі шкур ВРХ або шкур тварин родини конячих. Як в імпорті, так і в експорті найбільшу частку займають шкіри, оброблені після дублення.

За даними 2021 р., серед світових країн-імпортерів (табл. 1.2) за вартістю імпортованої продукції за товарною позицією 4104 лідером є Китай. Значну частку на світовому ринку також займає Італія. Разом вони займають понад 40 % ринку. Загальна вартість імпортованої продукції у світі у 2021 р. склала 3757,2 млн \$. Україна посідає 44 місце з часткою у 0,10 % [2, 10].

Таблиця 1.2

**Рейтинг країн-імпортерів та країн-експортерів шкіряного напівфабрикату в світі у 2021 р.**

Країна-імпортер	Вартість, млн \$	Країна-експортер	Вартість, млн \$
1. Китай	1157,7	1. Бразилія	599,8
2. Італія	729,1	2. США	562,2
3. В'єтнам	323,3	3. Італія	295,3
4. Таїланд	238,8	4. Аргентина	282,1
5. Мексика Індія	106,5	5. Бангладеш	90,7
6. Індія	101,3	6. Німеччина	84,1
7. Гонконг, Китай	92,9	7. Австралія	77,9
8. Іспанія	88,9	8. Парагвай	76,9
9. Тайбей, Тайвань	69,7	9. Гонконг, Китай	74,5
10. Камбоджа	69,4	10. Іспанія	71,6
44. Україна	3,8	28. Україна	27,3

На ринку світового експорту (табл. 1.2) шкіряного напівфабрикату у 2021 р. провідне місце займали Бразилія, США, Італія, Аргентина. Загальна вартість експортованої продукції у світі у 2021 р. становила 3357,9 млн \$. Україна посідає 28 місце з часткою 0,81 %.

Основними світовими країнами-імпортерами шкіри, обробленої після дублення (товарна позиція 4107), у 2021 р. були В'єтнам та Китай (табл. 1.3). Загальна вартість імпортованої продукції у світі у 2021 р. склала 8340,5 млн \$. Україна входить у топ-20 імпортерів, з часткою на ринку 1,7 %.

Таблиця 1.3

**Рейтинг країн-імпортерів та країн-експортерів шкіри, обробленої після дублення у світі у 2021 р.**

Країна-імпортер	Вартість, млн \$	Країна-експортер	Вартість, млн \$
1. В'єтнам	1020,9	1. Італія	2586,7
2. Китай	938,1	2. Бразилія	788,3
3. Гонконг, Китай	492,4	3. Китай	767,6
4. США	467,1	4. Гонконг, Китай	464,0
5. Індонезія	393,6	5. Таїланд	426,4
6. Мексика	340,9	6. Німеччина	355,0
7. Італія	325,4	7. Індія	313,3
8. Німеччина	298,5	8. В'єтнам	277,2
9. Румунія	270,8	9. Республіка Корея	266,3
10. Франція	265,6	10. Австрія	261,7
17. Україна	141,8	25 Україна	58,3

У 2021 р. провідним експортером на світовому ринку шкіри, обробленої після дублення, за вартістю експортованої продукції була Італія (табл. 1.3) з часткою на ринку 29,5 %. Загальна вартість експортованої продукції у світі у 2021 р. склала 8774,7 млн \$. Україна займає 25 місце.

Вагомою в аналізі світової торгівлі за товарними позиціями групи 41 є інформація щодо частки ринку шкіри *різних видів оздоблення* (табл. 1.4). Найбільшу частку в світовій торгівлі займає товарна позиція 4107, яка включає субпозиції 410712 – *лицьовий спилок цілої шкіри* (шкіра з натуральною лицьовою поверхнею конфігурацією у вигляді цілих шкір) з часткою в експорті 18,97 %; 410792 – *лицьовий спилок половинками шкіри* (шкіра з натуральною лицьовою поверхнею конфігурацією у вигляді половинок шкір) з часткою в експорті 11,81 %; 410799 – *шліфовані шкіри не цілі* (шкіра шліфована зі штучною лицьовою поверхнею конфігурацією у вигляді половинок) з часткою в експорті 8,46 %.

**Частка готових шкір різних видів оздоблення у групі 41 у світі у 2021 р**

Код товару	Вартість, млн \$		Частка у групі 41, %	
	експорт	імпорт	експорт	імпорт
41	18911,2	18916,5	–	–
4107	8774,7	8340,5	46,40	44,09
410711	418,2	651,6	2,21	3,44
410712	3587,8	3028,0	18,97	16,01
410791	218,1	289,4	1,15	1,53
410792	2232,9	2265,7	11,81	11,98
410719	684,6	700,5	3,62	3,70
410799	1599,9	1333,9	8,46	7,05
4112	485,9	459,4	2,57	2,43
411310	293,8	219,5	1,55	2,16
411320	124,0	127,9	0,66	0,68
411330	216,8	237,9	1,15	1,16
411390	190,5	150,0	1,01	0,79
411410	109,2	116,6	0,62	0,62
411420	392,8	256,5	1,74	1,36

Показники зовнішньоторговельної діяльності для шкір з різних видів сировини [11] описані кодами товарних позицій та субпозицій: 4112 – шкіра із шкур овець та ягнят, 411310 – шкіра із шкур кіз та козенят, 411320 – шкіра із шкури свиней, 411330 – шкіра із шкур рептилій. Як бачимо, шкіри не з ВРХ займають досить малу частку на світовому ринку. Показники зовнішньоторговельної діяльності для замші (товарна субпозиція 411410) та шкір лакових (товарна субпозиція 411420) мають ще меншу частку ринку.

Аналіз показників зовнішньоторговельної діяльності для шкір різних способів оздоблення шкіри за товарними субпозиціями 410712, 410792, 410799 представлений у табл. 1.5, 1.6. Серед імпортерів можна виділити Китай, В'єтнам, Італію. В світовому імпорті у 2021 р. по товарній субпозиції 410792 (лицьовий спилок половинками шкіри) Україна входить у топ-5 країн-лідерів із загальною вартістю імпортованої продукції на суму 105,9 млн \$. Згідно показників зовнішньоторговельної діяльності України за товарними позиціями 410712 (лицьовий спилок цілої шкіри) та 410799 (шліфовані шкіри не цілі)

встановлено 43 та 15 місце із загальною вартістю імпортованої продукції на суму 8,2 та 19,0 млн \$ відповідно.

Таблиця 1.5

### Рейтинг країн-імпортерів у світі у 2021 р.

Код товару					
410712		410792		410799	
Країна	Вартість, млн \$	Країна	Вартість, млн \$	Країна	Вартість, млн \$
Світ	3027,9	Світ	2265,7	Світ	1333,86
1. Китай	350,1	1. Китай	421,5	1. В'єтнам	342,6
2. В'єтнам	282,9	2. В'єтнам	317,7	2. Індонезія	212,9
3. Італія	199,5	3. Гонконг, Китай	227,7	3. Китай	103,4
4. Гонконг, Китай	194,2	4. Україна	105,9	4. Таїланд	70,8
5. Мексика	168,6	5. Польща	79,2	5. Румунія	47,4
43. Україна	8,2			15. Україна	19,0

Серед світових експортерів провідні позиції посідає Італія. Згідно з показниками зовнішньоторговельної діяльності Україна в світовому експорті у 2021 р. (табл. 1.6) по товарній субпозиції 410792 посіла 11 місце, а по товарних субпозиціях 410712 та 410799 – лише 49 та 42 відповідно.

Таблиця 1.6

### Країни-лідери експорту у світі у 2021 р.

Код товару					
410712		410792		410799	
Країна-експортер	Вартість, млн \$	Країна-експортер	Вартість, млн \$	Країна-експортер	Вартість, млн \$
Світ	3587,8	Світ	2232,9	Світ	1599,9
1.Італія	1483,7	1. Китай	342,1	1. Італія	349,6
2.Бразилія	642,4	2. Італія	312,0	2. Таїланд	349,1
3.Австралія	239,5	3.Республіка Корея	236,3	3. Китай	251,9
4.Німеччина	203,5	4. Гонконг, Китай	234,0	4. В'єтнам	122,9
5.Гонконг, Китай	161,3	5. Бразилія	135,3	5. Індія	98,7
49. Україна	0,9	11. Україна	55,8	42. Україна	1,8

В цілому, згідно аналізу показників зовнішньоторговельної діяльності України для шкір різних способів оздоблення [2, 12] встановлено, що основна частка імпорту та експорту як світу так і України забезпечується шкірами з *природною лицьовою поверхнею* (410712 та 410792). Частка світового імпорту для шкір з конфігурацією у вигляді цілих шкір (410712) значно менша за відповідний показник товарної субпозиції 410792 (показники зовнішньоторговельної діяльності України вказують на 4 місце в світовому імпорті) та 410799. Загальний обсяг експорту субпозицій 410712 та 410792 суттєво переважає імпорт. Частка експорту шліфованих шкір (410799) вдвічі менша за загальний обсяг експорту субпозицій 410712 та 410792. Зазначене свідчить, про суттєву зацікавленість міжнародного середовища у шкірах із натуральною лицьовою поверхнею, що обумовлено їх конкурентоспроможністю та вагомими перевагами за функціональними й гігієнічними властивостями порівняно із штучними та синтетичними шкіряними матеріалами [2, 12].

Аналіз показників діяльності України на ринку шкіряних матеріалів [2, 12] вказує на необхідність формування товарних та технологічних спеціалізацій вітчизняної шкіряної галузі відповідно до виробництва натуральних шкір із природною лицьовою поверхнею із сировини великої рогатої худоби як найбільш конкурентоспроможної продукції в міжнародному середовищі.

## **1.2 Чинники формування якості натуральних шкір різних видів покривного оздоблення**

Формування якості натуральних шкір різного оздоблення визначається вибором та характеристиками шкіряної сировини, цільовим призначенням готових шкір та забезпечується на етапах технологічного процесу [13-15], які передбачають:

етап підготовчих процесів – формування капілярно-пористої структури дерми з чітким виокремленням переплетених колагенових волокон з різним розміром структурних елементів;

етап дубильних процесів – фіксація та стабілізація колагенової структури дерми;

етап оздоблення – комплексне формування об'єму дерми, гігієнічних, естетичних та експлуатаційних властивостей шкіри.

Для отримання шкір високої якості важливо на кожній стадії технологічної обробки досягати оптимального стану структури дерми [16].

На підготовчих процесах використовують достатньо агресивні хімічні сполуки, серед яких луги, кислоти, неорганічні солі, а також ферменти. Використання таких сполук обумовлено необхідністю підготовки структури дерми до основного процесу дублення. З цією метою видаляються міжволоконні водорозчинні речовини, кератиновмісні білки, продукти розпаду колагену, еластину та ретикуліну тощо. Отримана колагенова структура в такому стані називається голиною [17, 18].

Підготовлена структура дерми в подальшому направляється на дубильні процеси для набуття стійкості до різних атмосферних та зовнішніх впливів та стійкості до зберігання. Для дубильних процесів використовують різнофункціональні сполуки, щоб досягнути взаємодії з функціональними групами колагену та забезпечити фіксацію структури. Серед сполук застосують: неорганічні речовини (основні солі хрому, алюмінію, заліза, титану тощо [19-22]), органічні сполуки жирного ряду (формальдегід, глутаровий альдегід, вищі ненасичені жири тощо [23-25]) та органічні ароматичного ряду (бензохінон, багатоядерні сульфоароматичні кислоти, рослинні таніди тощо [25-26]). Дублення докорінно змінює властивості дерми, але не забезпечує формування об'єму, що є вирішальним у формуванні фізико-механічних, гігієнічних та естетичних властивостей. Після дублення стан оброблюваної дерми називають шкіряним напівфабрикатом.



Оздоблення буває рідинне та покривне [27-28]. Рідинне оздоблення проводять з метою надання шкірі необхідних фізико-механічних та гігієнічних властивостей, а покривне в більшій мірі спрямоване на формування естетичних властивостей та відповідного зовнішнього вигляду, особливо для ворсових шкір [28]. В результаті оздоблення остаточно формуються необхідні механічні властивості готової шкіри. Процеси оздоблення відіграють велику, якщо не найважливішу, роль у розширенні й оновленні асортименту шкір.

Основним оздоблювальним етапом виробництва шкіри є покривне фарбування. Воно полягає в нанесенні на шкіру забарвленої, а іноді безбарвної покривної плівки для надання поверхні гарного зовнішнього вигляду та захисту від зовнішніх впливів [ 13-15, 27, 29].

Суть *покривного оздоблення* полягає в утворенні на поверхні шкіри плівок покривних фарб, які наносяться у вигляді тонких шарів розчинів або дисперсій. Після випаровування з фарби розчинників у процесі сушіння утворюється зв'язана зі шкірою тонка полімерна плівка, тобто покриття. Така плівка надає шкірі необхідного забарвлення, закриває незначні лицьові дефекти, робить шкіру стійкою до дії води та забруднень, надає їй блиску чи матовості.

Покривне фарбування має значний вплив на сортність шкіри, яка є комплексним показником її якості. На сортність шкір впливає рівномірність колірного тону, товщина та покривна здатність плівки; залежна від якості покриття жорсткість шкіри; відповідність оздоблення та колористичного оформлення шкір тенденціям моди; чистота обробки бахтарм'яної сторони. Однак сортність не повністю характеризує якість готової продукції. Для її повної оцінки існує понад 30 показників, причому деякі неможливо виразити кількісно (наприклад, зовнішній вигляд).

Існує декілька видів оздоблення шкіри, які відрізняються природою, складом та товщиною покривної плівки, послідовністю та способом формування покриття. Основними видами оздоблення є: анілінове, напіванілінове, емульсійне для лицьових та шліфованих шкір [30-35].

Анілінове оздоблення полягає у створенні на шкірі дуже тонкої безбарвної чи забарвленої покривної плівки, через яку чітко проступає природна мереживка шкіри. З метою досягнення високої адгезії застосовують плівкоутворювачі, які добре проникають у дерму. Для закріплення покриття використовують нітрододні емульсії, які наносять розпиленням.

Напіванілінове оздоблення більш поширене, тому що передбачає обробку нерівномірно пофарбованого напівфабрикату з незначними лицьовими дефектами. Шкіри напіванілінового оздоблення мають природну мереживку, рівномірне двоколірне забарвлення та ефект анілінового оздоблення.

*Емульсійне оздоблення* виконується для шкір з *натуральною чи шліфованою лицьовою поверхнею* з послідовним нанесенням непігментованого та пігментованого ґрунтів, середнього та закріплюючого шарів покриття.

Для якісного нанесення і формування покриття на шкірі необхідно підготувати поверхню напівфабрикату, тобто надати їй відповідних властивостей: змочуваності, усмоктувальної та шліфувальної здатності.

Першою стадією взаємодії покривних композицій з поверхнею напівфабрикату є змочування. Від змочуваності поверхні залежить якість покриття в цілому.

Усмоктувальна здатність напівфабрикату характеризується тривалістю поглинання визначеного об'єму розчину під атмосферним тиском. Вона тісно пов'язана з гідрофільно-гідрофобними властивостями напівфабрикату, а також з його пористістю. Усмоктувальна здатність поверхні напівфабрикату формується, переважно, під час фарбувально-жирувальних процесів і значною мірою залежить від типу використовуваних матеріалів та послідовності їх уведення.

Шліфувальна здатність напівфабрикату має велике значення при виробництві шкір зі штучною лицьовою поверхнею. Шкіряний напівфабрикат можна шліфувати до початку розширення пустот, що виникають після видалення волосяних сумок. Шліфування повинно бути рівномірним по всій поверхні. У правильно відшліфованому напівфабрикаті під мікроскопом повинна проглядати мереживка.

До складу покривної фарби входять такі компоненти: плівкоутворювачі, пігменти у вигляді пігментних концентратів; пластифікатори переважно для нееластичних плівкоутворювачів; розчинники та розріджувачі; емульгатори; диспергатори та інші допоміжні речовини [27, 29]. Основою покриття є плівкоутворювачі, які формують полімерну плівку.

Полімерні матеріали, які використовують для покривного фарбування шкіри за природою та характером плівкоутворення поділяють на чотири групи:

- полімеризаційні або емульсійні – дисперсії співполімерів похідних акрилової кислоти [30, 36];
- нітроцелюлозні – розчини нітроемалі в органічних розчинниках і нітродіювані емульсії;
- поліуретанові – розчини поліуретанів у органічних розчинниках та їх водні дисперсії;
- білкові – розчини казеїну чи модифікованого казеїну та продукти розчинення колагену.

Полімеризаційні плівкоутворювачі або поліакрилати є полімерами на основі ефірів акрилової  $CH_2=CH-COOR$  та метакрилової  $CH_2=C(CH_3)-COOR$  кислот, де  $R = CH_3; C_2H_5$  і  $C_4H_9$ . Властивості поліакрилатів суттєво змінюються залежно від ефірного радикала  $R$ , присутності в полімері вільних карбоксильних груп та вільної акрилової кислоти [30, 36].

Поліметилакрилат утворює міцні, неліпкі і тверді плівки, але з низькою еластичністю та морозостійкістю. Поліетилакрилат дає м'які, еластичніші та більш морозостійкі плівки, але з меншою міцністю. Бутилакрилат при нормальній температурі плівок не утворює, і його використовують для співполімеризації з твердішими мономерами для надання плівкам м'якості та морозостійкості.

Поліакрилати мають ряд переваг: вони добре зв'язуються з пігментами, суміщаються з іншими плівкоутворювачами, за потреби, можуть утворювати безбарвні, прозорі, дуже еластичні, водо- і світлостійкі плівки з високою адгезією до шкіри та стійкістю до старіння. Однак, поліакрилові плівки

термопластичні – мають низьку термо- та морозостійкість. При підвищенні температури вони розм'якшуються та стають липкими. Також плівки нестійкі до дії органічних розчинників. Тому для отримання якісних покривних плівок необхідно використовувати всі переваги поліакрилатів, додаючи до них полімери, які розширюють температурний інтервал еластичності.

Нітроцелюлозні плівкоутворювачі [27, 29] на сьогодні застосовують дуже рідко. Нітроцелюлозні плівки нееластичні та набувають крихкості з часом. Тому в розчині нітроцелюлози додають пластифікатори. Для закріплення емульсійних покриттів застосовують нітролаки, до складу яких входять різні органічні розчинники. Нітролаки є токсичними, вогне- і вибухонебезпечними, а також мають інші недоліки, що обмежує їх застосування. Тому останнім часом для закріплення покриття використовують різноманітні нітрододатки емульсії.

Поліуретани – сучасні полімери із вмістом у своєму складі групи –NH–COO–. Перевагами поліуретанових покриттів є висока зносостійкість, стійкість до дії води і органічних розчинників, гарний блиск, гарний зовнішній вигляд, висока адгезія, добре суміщення з іншими плівкоутворювачами [37].

Білкові плівкоутворювачі мають ряд позитивних властивостей, які зумовлюють їх використання у покривному фарбуванні: високу адгезію до шкіри; здатність зберігати природну мереживку шкіри; високі гігієнічні властивості; нетоксичність; негорючість, термореактивність тощо. До недоліків білкових плівкоутворювачів слід віднести: низьку водостійкість і стійкість до мокрої тертя; недостатню еластичність; зміну властивостей з часом; схильність до обсипання покриття; погане приховування дефектів лицьової поверхні шкір. Найчастіше з білкових полімерів застосовують казеїн – білок, який отримують з попередньо знежиреного молока шляхом осадження його спеціальними ферментами або кислотами. Плівки, отримані з розчинів казеїну, дуже крихкі. Для підвищення їх еластичності в них вводять пластифікатори, найчастіше гліцерин та алізаринове масло. Саме зазначені особливості та недоліки обумовлюють важливість розробок щодо удосконалення складу полімерних оздоблювальних композицій та виключення із переліку білкових плівкоутворювачів.

Серед плівкоутворювачів сьогодні найбільш поширені у використанні *поліакрилати та поліуретани* [38-39]. Поліуретанові плівкоутворювачі здатні забезпечувати високу стійкість до фізико-механічних навантажень, мають достатньою гнучкі ланцюги та легко піддаються модифікуванню. Враховуючи, що поліуретани є полярними матеріалами, вони проявляють стійкість до неполярних органічних розчинників, жиромістких матеріалів. Поліуретани характеризуються високою хімічною стійкістю. Поліакрилати здатні забезпечувати у покритті твердість, гнучкість, стійкість до органічних розчинників, блиск тощо. Вони надають хорошу водостійкість покриттю, але не забезпечують високої хімічної та стійкості до фізичних навантажень.

Важливою складовою покривних оздоблювальних композицій є *пігменти або пігментні концентрати* [40, 41]. Якщо плівкоутворювачі створюють захисну плівку на лицьовій поверхні шкіри, то пігменти забезпечують надання певного кольору та кольорових ефектів.

Використання пігментних концентратів в складі покривних композицій забезпечує не тільки надання необхідного кольору, але й сприяє коригуванню фізико-механічних показників покривних плівок і покриття в цілому [42]. Безпосередньо в дисперсію полімерів пігменти вводити не можна, оскільки вони викликають коагуляцію, тому пігменти застосовують у вигляді паст або концентратів, що складаються із зв'язуючих речовин, диспергатору, пластифікатору, антисептика та розчинника. Від співвідношення між пігментом і зв'язуючою речовиною залежать важливі властивості покриття, як адгезія, блиск, покривність, міцність, видовження. Серед зв'язуючих речовин в складі пігментних концентратів найпоширенішими є казеїн, для подовження термінів зберігання якого використовують антисептики, в тому числі і формальдегід. До того ж казеїнові пігменти мають обмежену кольорову гамму [14]. Для виключення таких пігментних концентратів із складу покривних композицій існують способи використання розчинів органічних барвників [29], але їх погана сумісність з полімерною основою та неспроможність забезпечити інтенсивне забарвлення поверхні шкіри обмежує їх активне впровадження у

покривному оздобленні шкір, особливо шліфованих.

Пігменти – це білі або забарвлені високодисперсні речовини органічного чи мінерального походження, нерозчинні у воді та плівкоутворювачах. Характерною властивістю пігментів є покривна здатність – здатність перекривати колір фарбувальної поверхні, тобто робити її невидимою [43].

Пігменти можуть бути органічними і мінеральними, природними і синтетичними [44]. Мінеральні пігменти – це оксиди і солі різних металів. Їх перевагами є світлостійкість, термостійкість, відсутність бронзування. Із білих пігментів найбільше застосовують титанове білило (оксид титану  $TiO_2$ ), яке має хорошу покривність. До червоних і коричневих пігментів належать так звані редоксайди – залізооксидні пігменти. Широка гама їх забарвлень зумовлена присутністю в них одного з оксидів заліза  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Як жовтий пігмент найбільшого застосування набув «свинцевий крон»  $PbCrO_4 \times PbSO_4$ , колір якого змінюється від лимонного до темно-жовтого. Цей пігмент має хорошу покривність, але невисоку світлостійкість.

Органічні пігменти – це барвники, нерозчинні у воді та плівкоутворювачах. До їх переваг слід віднести наявність широкої гами кольорів, а до недоліків – бронзування при підвищених температурах і поєднанні з органічними розчинниками. Для зменшення бронзування їх суміщають з мінеральними пігментами того самого кольору або каоліном. До чорних органічних пігментів належать нігрозин і технічний вуглець (сажа).

Покривне оздоблення натуральних шкір залежно від вмісту пігменту поділяють на три види [13, 29, 45]: анілінове – прозоре покриття без використання пігментів; напіванілінове – характеризується незначним вмістом пігментів для надання, переважно, відтінку; та пігментоване – зі значним вмістом пігментів для повної укритності лицьової поверхні шкіри забарвленим покривним шаром [29].

Пігменти у оздобленні шкір забезпечують колір і покривну здатність покриття [41]. В покривному оздобленні шкір використовують органічні або неорганічні пігменти. Органічні пігменти характеризуються достатньо значною

площею поверхні, але під час технологічного процесу оздоблення можуть ускладнювати механічні операції [41, 45, 46]. Для формування покривної композиції є необхідність дозування більшої кількості зв'язуючих речовин, а покриття характеризується низькою світлостійкістю та термостійкістю. При цьому покривні композиції з органічними пігментами відрізняються блиском, яскравістю кольорів. Неорганічні пігменти створюють високоякісне покриття з хорошою світло- та стійкістю до води, але характеризуються високою схильністю до седиментації та обмежені за кольором і яскравістю [41, 45, 46].

Для забезпечення зазначених ефектів зазвичай використовують суміші пігментів, що також дозволяє створити широку кольорову гаму покриттів [41]. Пігменти повинні бути нерозчинними у воді, органічних розчинниках, пластифікаторах та воскових емульсіях, щоб уникнути міграції з наступною зміною кольору та світлостійкості. Здатність покриття до утворення рівномірної стійкої у часі покривної композиції з подальшим формування необхідної товщини шару залежить від властивостей пігменту, природи їх поверхні та розміру частинок [45].

Виходячи з розміру частинок всі пігменти поділяють на *прозорі* та *покривні*. До прозорих належать пігменти, у яких розмір частинок менший від довжини хвилі світла ( $\lambda \leq 0,5$  мкм). У такому випадку більша частина світла, яка падає на пігментну плівку, поглинається і тільки незначна частина відбивається. Ці пігменти застосовують для так званого анілінового оздоблення. Покривні пігменти мають оптимальні розміри частинок 0,8...1,5 мкм [14, 15].

Для надання покриттю блиску чи матовості, водостійкості, шкіроподібного грифу та інших властивостей додають допоміжні речовини: воскові емульсії, казеїн, пластифікатори тощо. Воскові емульсії призначені для надання покриттю гідрофобних властивостей і запобігання його прилипанню до гарячої плити при пресуванні напівфабрикату. Казеїн – білок, який є наповнювачем покриття і надає плівці шкіроподібного грифу. Пластифікатори входять до складу покривних фарб для зниження температури їх склування,

тобто збереження високої еластичності та рухливості ланцюгів плівкоутворювача у ширшому інтервалі температур. Диспергатори змочують пігмент у процесі приготування паст і забезпечують стійкість пігментних частинок у фарбах. Емульгатори надають стійкості дисперсії плівкоутворювача. В ролі емульгаторів використовують алкілсульфати, алкіларилові ефіри, четвертинні амонійні сполуки. Стабілізатори застосовують для дисперсій плівкоутворювачів з метою запобігання їх передчасної коагуляції. Піногасники перешкоджають утворенню піни. Вони підвищують поверхневий натяг і руйнують бульбашки.

Зазначене вказує на багатокомпонентність покривних композицій та складність їх цілеспрямованого підбору з метою формування якісного оздоблювального та захисного покриття на шкірі.

В зв'язку з цим, для створення покривного оздоблення з необхідним до цільового призначення шкір комплексу експлуатаційних властивостей важливим чинником є розуміння механізму плівкоутворення та формування полімерного покриття. Плівкоутворення визначається злиттям дисперсійних частинок полімеру після видалення водяного середовища. Такий стан приводить до усунення міжфазних меж та формування майже однорідної та міцної плівки. На I стадії плівкоутворення (рис. 1.12) відбувається всмоктування води дермою та її випаровування, як результат – підвищення концентрації дисперсії, частинки якої зближуються та «злипаються». На цій стадії частинки дисперсії оточені емульгатором.

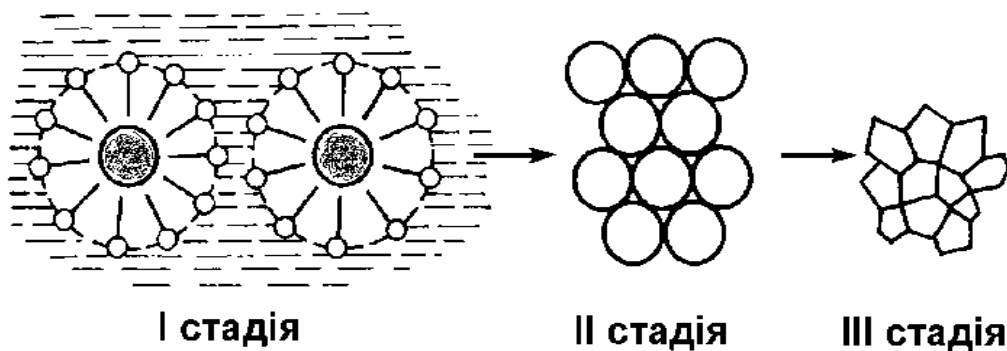


Рис. 1.12 Схема плівкоутворення на лицьовій поверхні шкіри



На II стадії відбувається подальше видалення із полімеру води й руйнування гідратної оболонки. Кулеподібні частинки постадійно деформуються, набувають зовнішніх ознак багатогранника та зближуються (рис. 1.14).

На III стадії продовжується деформація частинок дисперсії та формування плівки. Далі суттєво відбувається збезводнювання емульгатор, що міститься в полімері, розчиняється в ньому.

Процес плівкоутворення та властивості покриття на шкірі залежать від фізичного стану полімеру, його хімічного складу та будови емульгатора.

При оздоблюванні шкір з природною лицьовою поверхнею покриття може включати такі шари:

- непігментований або адгезійний ґрунт (за необхідністю);
- попередній пігментований ґрунт (передґрунт);
- пігментований ґрунт (за необхідністю);
- середній шар (покривна фарба або покривна композиція);
- закріплюючий шар.

При виробництві шкір з природною лицьовою поверхнею на неї наносять непігментований ґрунт, який міцно зв'язується з поверхнею шкіри, забезпечує адгезію наступних шарів покриття і ліквідує відмин та пухлинуватість.

Передґрунт наносять для вирівнювання лицьової поверхні, збільшення її гладкості та подальшого зменшення всмоктувальної здатності шкіри.

Пігментований ґрунт забезпечує повне і рівномірне забарвлення всієї площі шкіри, вирівнює мікронерівності, смуги від шліфування. Цей шар повинен не в повній мірі проникати в шкіру, тому має підвищену в'язкість.

Середній шар покриття створюють нанесення покривної фарби на заґрунтовану поверхню шкіри. Фарбу наносять за 2-4 проходи розпилюванням тонкими шарами з проміжним підсушуванням. Для середніх шарів покриття застосовують жорсткі плівкоутворювачі, оскільки вони повинні забезпечити стійкість покриття до різних деформацій і експлуатації шкіряних виробів, до дії підвищених температур; надати шкірі красивого зовнішнього вигляду.

Закріплюючий шар підвищує стійкість покриття до мокрого і сухого

тертя, дії води, підвищених температур та органічних розчинників. Закріплення покриттів, особливо емульсійних, зумовлено переважно їх термопластичністю.

В цілому, оздоблення натуральних шкір забезпечує необхідну стійкість шкір до механічних навантажень, атмосферних явищ та надає гарного зовнішнього вигляду. Основними чинниками формування якості шкір під час їх оздоблення є компоненти покривної композиції, вид оздоблення, методи оздоблення та постадійність нанесення покриття. Правильній вибір плівкоутворювача (полімерної складової), підбір пігментного концентрату для надання кольору та стійкості покривної фарби, а також введення допоміжних пластифікуючих та стабілізуючих речовин забезпечує оптимальний варіант покривної композиції, основною функцією якого є досягнення високої адгезії покриття до поверхні шкіри, рівномірної плівки, стійкої до багаторазових згинів та тертя. Дотримання всіх чинників забезпечує ефективне оздоблення шкіри та надання необхідних якісних показників натуральних шкір відповідно до вимог нормативних документів.

### **1.3 Інноваційні підходи у покривному оздобленні натуральних шкір**

Інноваційні підходи у покривному оздобленні шкір переважно ґрунтуються на створенні нових плівкоутворювальних та пігментних матеріалів, удосконаленні складу покривних композицій, цілеспрямованому підборі плівкоутворювачів, пігментів та допоміжних речовин, розробці комплексних матеріалів, які б дозволяли спростити склад композиції та забезпечити формування покриття з необхідними експлуатаційними та естетичними властивостями.

В процесі експлуатації шкір, наприклад, як деталей верху взуття, меблів, одягу тощо, відбуваються суттєві фізико-механічних навантажень, багаторазові згини та вигини, стирання в сухих та вологих умовах, розтягування тощо [29]. Через такі впливи необхідний рівень експлуатаційних властивостей покриття на шкірі залежить від фізико-механічних та фізико-

хімічних показників покривних плівок, які визначаються складовими полімерних композицій.

Полімер використовується в покривних композиціях як плівкоутворювач для створення рівномірного захисного покриття на поверхні шкіри, як правило, певного кольору або відтінку. Одним із напрямів удосконалення складу покриття є застосування нових ефективних матеріалів – компонентів покривних композицій, які б дозволяли коригувати та цілеспрямовано формувати комплекс фізико-механічних показників полімерного покриття на шкірі.

Створення нових плівкоутворювальних матеріалів ґрунтується на способах хімічної модифікації під час синтезу полімерів, у розчинах, латексах, у процесі виготовлення сумішей тощо [47-49]. При створенні нових чи удосконаленні існуючих складів для оздоблення шкір враховують той факт, що покриття на основі поліакрилатів та поліуретанів мають хорошу водостійкість та стійкість до мокрого тертя, а також паропроникність [50-52].

Водні дисперсії акрилоуретанових композицій активно використовуються через можливість регулювання їх колоїдно-хімічними властивостями шляхом змін концентрацій та введенням допоміжних домішок. Суміщене використання акрилових дисперсій та поліуретанів перспективно у виробництві еластичних натуральних шкір [53].

Синтезовані поліуретан-акрилатні плівкоутворювальні композиції, залежно від молекулярної маси олігоуретанової складової [54], можуть сприяти направленій структурно-хімічній модифікації, що відкриває перспективи та можливості до регулювання властивостей матеріалів на їх основі.

Для удосконалення покривних композицій оптимізують їх склад, змінюють компоненти або кількість шарів покриття, прагнуть до зменшення товщини плівки тощо.

З метою підвищення ефективності покривного фарбування пропонують використання забарвлених плівкоутворювачів – структурнозабарвлених плівкоутворювачів на основі акрилатних похідних [55]. Але при цьому постають питання щодо низької стійкості отриманого забарвлення до мокрого

та сухого тертя, схильності покриття до старіння, процесів міграції барвника на поверхню покриття, що вимагає додаткового закріплення покривної плівки.

Одним із шляхів вирішення вищевказаних проблем є створення забарвлених поліуретанів [56-58]. Забарвлені поліуретани отримують при взаємодії поліолу й органічного діізоціанату за присутності 0,1-5,0 % забарвлюючого агента – рідин або твердих речовин з температурою плавлення 48-226 °C [56].

Сучасні тенденції у покривному фарбуванні спрямовані також на застосування раціонального методу – *компактного оздоблення*, технологія якого передбачає використання для всіх шарів покриття композиції одного і того ж складу [29, 59]. Для компактного оздоблення суміш дисперсій полімерів повинна мати універсальні властивості: високу покривність для забезпечення мінімальної товщини плівки, здатність до забезпечення її високої адгезії до шкіри з одночасним збереженням еластичності покриття в широкому інтервалі температур.

Зважаючи на вищевказане, використання для формування всіх шарів покриття етилакрилатних емульсій дозволить значно спростити технологічний цикл оздоблення шкір, поліпшити їх якість, підвищити продуктивність праці. Для підвищення стійкості покриття до мокрого тертя та багаторазового вигину в широкому інтервалі температур дослідниками [29, 59] також запропоновано використання у складі покривних фарб триетаноламінової солі алкілфосфатних кислот на основі вторинних жирних спиртів фракції C<sub>10</sub>– C<sub>20</sub>.

Шляхом введення у склад поліакрилатів карбоксильних, нітрільних, амідних, епоксидних та інших активних груп можна одержати плівкоутворювальні матеріали із запланованими властивостями, що забезпечують високі фізико-механічні та гігієнічні показники шкірам [29, 59].

Відомі також способи формування покривних композицій із вмістом екзополісахаридів. Введення їх в склад поліакрилових та поліуретанових плівкоутворювачів суміщено із основним сульфатом хрому дозволяє суттєво структурувати полімерну плівку, підвищити її міцність та зменшити

видовження при розриві [60]. Але таке покриття є достатньо гідрофільним і тільки введення значної кількості основного сульфату хрому дозволяє підвищити його водостійкість. Для надання необхідного кольору полімерним плівкам також запропоновано введення в склад покривної полімерної композиції структуруючого агента та аніонних барвників [61, 62]. Однак дане покриття не характеризується інтенсивністю та глибиною забарвлення і не може бути ефективно використано в технологіях оздоблення шліфованих шкір.

Позитивний структуруючий вплив на акрилові та поліуретанові полімери створює введення мінеральної складової [63-67]. Відомо, що застосування дисперсій монтморилоніту в натрієвій формі дозволяє забезпечити утворення додаткових хімічних зв'язків між поверхневими гідроксильними групами мінералу та карбоксильними групами акрилату [66]. Встановлені взаємодії забезпечують зміну функціональних властивостей полімеру [63-65] та обумовлюють створення нанокомпозитів для покривного оздоблення шкір. Однак зазначені композити не забезпечують зафарбовування лицьової поверхні шкіри, що все рівно потребує додавання пігментного концентрату.

Вищезазначене вказує на необхідність аналізу інноваційних розробок щодо отримання пігментних концентратів на основі глинистих мінералів, в тому числі, високодисперсного глинистого мінералу – монтморилоніту, який є основною складовою бентонітових глин.

Сучасний пігментний концентрат представляє собою багатокomпонентну композицію, кожний елемент якої спрямований на надання стабільності концентрату, кольору, хорошої здатності до поєднання з плівкоутворювачами [45, 46]. В даному аспекті рядом робіт встановлена можливість створення пігментів або нанокомпозитів для покривного оздоблення шкір на мінеральній основі, а саме, на основі монтморилоніту [45, 68, 69].

Екологічність та економічність використання мінералу [70] відкриває можливості отримання гібридних пігментних концентратів різного кольору, насиченого забарвлення та полімер-мінеральних нанокомпозитів з покращеними технологічними властивостями (термостійкість, еластичність,

хороша криюча здатність) [71-76]. Висока дисперсність монтморилоніту, здатність до тиксотропії сприяє отриманню гібридних пігментів і стабільних у часі полімерних покривних композицій на їх основі.

Відомо, що органічно-неорганічний пігмент на мінеральній основі гідрокальциту та азобарвників рекомендовано для створення полімерних композитів в якості наповнювача або для надання глибокого інтенсивного кольору [71]. Такий пігмент характеризується високою термостабільністю, що обумовлює підвищення стійкості до горючості здатність покриттів. Також поєднання пігменту з плівкоутворювачами сприяє підвищенню фізико-механічних характеристик покриття [71].

Підвищення яскравості та інтенсивності кольору, стійкості до атмосферних явищ, висока агрегативна стійкість характерна для зафарбованих нанопігментів на основі глини [72]. Автори відмічають характерне явище інтеркаляції нанопігменту в полімерному покритті та рівномірне розподілення частинок наноглини в полімерному середовищі [72].

Використання нанокомпозитів на основі монтморилоніту змінює реологічну поведінку полімерних систем. Характерним стає домінуюча еластична поведінка та висока фізична стійкість системи «полімер-нанокомпозит». Для таких складів характерний гідروفобний ефект, який забезпечується присутністю монтморилоніту в складі полімерного покриття [73]. Отримані нанокомпозитні полімерні емульсії проявляють хорошу здатність до плівкоутворення та підвищують еластичність покриття під час оздоблення лицьової поверхні натуральних шкір для одягу [74].

Автори відмічають, що шляхом використання монтморилоніту вирішується проблема отримання стійких нанокомпозитних полімер органічно-модифікованих дисперсій монтморилоніту з латексами. Отриманий нанокомпозитний латекс є агрегативно стабільним і сприяє формуванню тонкого покриття через нанорозмірні характеристики частинок мінералу [75]. Нанокомпозитні латекси є електростатично стійкі та надають підвищену температурну стійкість покриттю [76].

В цілому, згідно аналізу наукових розробок [45, 71-76] щодо ефективності застосування монтморилоніту у покривному оздобленні шкір виявлено, що шляхом модифікації монтморилоніту різнофункціональними речовинами можна отримати пігментні концентрати, які характеризуються нанорозмірністю частинок, яскравістю та насиченістю кольору, широкою кольоровою гамою. Зазначено, що в складі полімерного покриття монтморилоніт забезпечує агрегативну та електростатичну стійкість полімерної системи, здатен покращувати фізико-механічні властивості отриманого покриття, підвищувати його термостійкість.

Щодо отримання пігментних концентратів на основі монтморилоніту відома інформация про розробки в джерелах [77-79]. При при обробці водної дисперсії глинистого мінералу розчином солянокислого аніліну та утворених азо- з діазоскладовими. Через зазначене промивання майже 90 % адсорбованого аніліну вимивається і тільки 10 % є міцно з'єднаним з мінералом. Після висушування отриманого пігменту червоне забарвлення перетворюється в коричневе, а у забарвлених мінералів помітне бронзування [77].

Показано, що пігменти можуть бути отримані шляхом осадження на неорганічних субстратах (окислах або солях металів, глині) кислих та прямих фіксаторів [77]. Останні є продуктами катіонного характеру, одержані конденсацією первинних амінів (або сумішей амінів і фенолів) з формальдегідом. Одержані за вказаною технологією пігменти стійкі до дії води, органічних розчинників і світла, однак нестійкі до дії розчинів лугів. Для підвищення вказаної стійкості як фіксатори використовують речовини, одержані алкілуванням продуктів конденсації первинних, вторинних чи третинних амінів з формальдегідом.

Пігменти, що добре суміщаються з плівкоутворювачами, як проаналізовано в [77] можуть бути одержані змішуванням кислотних чи прямих барвників, активного субстрату й четвертинних амонієвих солей. Обробка також включає фільтрування та сушку аніонактивним олеатом натрію.

Відомий спосіб одержання пігментного концентрату шляхом осадження

кислотного чи прямого барвника на активному силікатному субстраті (наприклад, бентоніті, каоліні), як проаналізовано в роботі [77]. Вказано, що субстрат попередньо обробляють водним розчином органічного аміну, з наступним фільтруванням і механічним диспергуванням. Як органічний амін використовують гідролізат колагену чи продукти його амінування. Одержані аminosилікатні комплекси зв'язують на своїй поверхні аніонні барвники, утворюючи стійкі до агресивних середовищ забарвлені пігментні частинки, добре змішувані з плівкоутворювачами. Зважаючи на те, що поверхня частинок пігменту вкрита шаром захисного колоїду, пігментні концентрати відрізняються високою стабільністю навіть без введення зв'язуючого компонента при диспергуванні.

Встановлено, що синтез органобентонітових пігментів [78] може здійснюватися шляхом модифікації природних бентонітових мінералів катіонними поліелектролітами (солями аміноформальдегідних смол, їх N-метилзаміщеними) з наступним осадженням на утворених аміноорганомінералах водорозчинних аніонних (прямих) барвників. Використання органобентонітових пігментів для виготовлення концентратів дозволяє здешевити технологію одержання пігментів насичених відтінків з високими технологічними властивостями: висока термостійкість та покривна здатність, відсутність бронзування в акрилових покриттях тощо. Висока дисперсність органобентонітових пігментів і їх здатність до тиксотропії дають змогу одержати водні пігментні пасти, що не розшаровуються при повній відсутності зв'язуючого компонента.

Також органобентонітовий пігментний концентрат можна отримати [79] шляхом адсорбційного модифікування водної дисперсії силікату амінованим гідролізатом колагену, з наступним осадженням на утвореному органобентоніті водорозчинних органічних барвників. Монтморилоніт, модифікований амінованим гідролізатом, відрізняється більшою спорідненістю до барвників, ніж його неамінований аналог. На поверхні органомінералу сорбується власне барвник, а низькомолекулярні домішки залишаються у фільтраті. Висока



стійкість забарвлення одержаних пігментів до дії лугів і спиртів зумовлена прониканням аніону барвника в міжшаровий простір органомінералу. Утворений пігментний концентрат не містить зв'язуючого компонента, добре змішується з компонентами покривної композиції, має високу агрегативну стійкість та покривну здатність. Фізико-хімічні властивості утвореної на шкірі покривної плівки на основі органобентонітового концентрату відповідають вимогам державної нормативної документації. Оздоблена шкіра має приємний гриф, з ефектом додаткового наповнення лицьового шару органомінералом, що входить до складу пігментного концентрату.

Все зазначене свідчить про перспективність застосування монтморилоніту для створення пігментних концентратів та удосконалення оздоблення шкір.

В зв'язку із зазначеним, основні завдання дисертаційного дослідження будуть спрямовані на розробку складу пігментного концентрату на основі модифікованого монтморилоніту та використанні його для створення полімерно-мінерального покриття покращеної якості для ефективного оздоблення шкіри. Синтез широкої кольорової гами пігментів для шкіряної промисловості буде здійснений шляхом адсорбційного щеплення різних аніонних барвників на поверхні позитивно-зарядженого монтморилоніту після його модифікації. А удосконалення показників якості, фізико-механічних властивостей полімерного покриття та експлуатаційних властивостей готових шкір буде вирішене шляхом цілеспрямованого коригування складу полімерних композицій на основі використання модифікованого монтморилоніту.

## **Висновки до розділу 1**

1. Проаналізовано динаміку зовнішньоторговельної діяльності України на ринку шкіряних матеріалів та визначено ключові тенденції розвитку шкіряної галузі, як основної складової легкої промисловості, для забезпечення

стабільної підприємницької та торговельної діяльності в умовах міжнародного середовища.

2. Аналіз показників світової торгівлі визначив, що найбільшою конкурентоспроможністю характеризуються шкіри з природною лицьовою поверхнею порівняно із шліфованим шкірами зі штучною лицьовою поверхнею. За зазначеною товарною позицією в світовому експорті Україна займає 13 місце. При цьому загальний обсяг світового експорту готових шкір з природною лицьовою поверхнею конфігурацією у вигляді цілих шкір та половинок суттєво переважає імпорт. При цьому у структурі світового імпорту найбільшу частку з показником 46 % займає імпорт готових шкір, тоді як показник для шкіряного напівфабрикату становить 23 % та для шкіряної сировини – 13 %.

3. Проаналізовано формування показників якості натуральної шкіри, що забезпечено послідовним виконанням підготовчих, дубильних та оздоблювальних процесів і операцій. Показано, що при виконанні циклу підготовчих процесів та операцій структура шкіряної сировини набуває необхідних змін для здійснення дубильних процесів, що забезпечують формування структури натуральної шкіри. Формування необхідного рівня показників шкіряного напівфабрикату під час рідинного оздоблення забезпечує ефективність виконання покривного оздоблювання.

4. Забезпечення рівня якості оздоблювального покриття шкірі реалізується через вибір різних за природою плівкоутворювальних матеріалів, мінеральних пігментів, зв'язуючих компонентів тощо. Тому сучасні підходи у покривному оздобленні шкір сьогодні ґрунтуються на засадах застосування компактного оздоблення, яке передбачає удосконалений склад покривних композицій, зменшення товщини покриття через раціональний підбір оздоблювальних матеріалів з високою покривною здатністю та високою сумісністю.

## Список використаних джерел до розділу 1

1. Постанова Кабінету Міністрів України «Деякі питання переробки товарів за межами митної території України та внесення змін до постанови Кабінету Міністрів України» від 21.05.2018р. № 461. URL: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/879-2013-%D0%BF>
2. Бондарєва А., Жалдак М., Мокроусова О. Україна на світовому ринку шкіряних матеріалів. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2021. № 2. С. 16–32.
3. Тохтамиш, Т. О., Ягольницький О. А., Овчиннікова М. А. Аналіз зовнішньої торгівлі товарами та послугами України з країнами Європейського Союзу. *Глобальні та національні проблеми економіки*. 2018. № 23. С. 44-50. URL: <http://global-national.in.ua/archive/23-2018/11.pdf>
4. Покришка Д. С., Тищук Т. А. Динаміка зовнішньої торгівлі в Україні в умовах трансформації внутрішніх і зовнішніх чинників зростання. *Зовнішня торгівля: економіка, фінанси, право. Серія: Економічні науки*. 2015. № 5–6. С. 82–83.
5. Ізовіт Т., Науменко І. Тенденції розвитку українського ринку виробництва шкіри. *Легка промисловість*. 2015. № 4. С. 2–4.
6. Мазаракі А. А., Мельник Т. М., Іксарова Н. О. Зовнішня торгівля України: ХХІ століття : монографія ; за заг. ред. А.А. Мазаракі. Київ : Київ. нац. торг.- екон. ун-т, 2016. 600 с.
7. Future trends in the world leather and leather products industry and trade. Report United Nations Industrial Development Organization. URL: [https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/future\\_trends\\_in\\_the\\_world\\_leather\\_and\\_leather\\_products\\_industry\\_and\\_trade.pdf](https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/future_trends_in_the_world_leather_and_leather_products_industry_and_trade.pdf)
8. Офіційний сайт Державної служби статистики України / Статистична інформація / Промисловість. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.
9. Офіційний сайт Державної служби статистики України / Статистична

інформація / Зовнішня торгівля окремими видами товарів за країнами світу.

URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

10. International Trade Center. Market Access Map. URL: [https://www.macmap.org/QuickSearch/CompareTariffs/CompareTariffs.aspx?s%0Dubsite=open\\_access](https://www.macmap.org/QuickSearch/CompareTariffs/CompareTariffs.aspx?s%0Dubsite=open_access).

11. КВЕД на офіційному сайті Державної служби статистики України. URL: <http://kved.ukrstat.gov.ua/>

12. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Управління якістю шкір різних способів оздоблення. *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта* : зб. тез VIII Міжнар. наук.–практ. інтернет-конф., 22–23 квіт. 2021 р. Полтава : ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», 2021. С. 48–51.

13. Covington T. Tanning chemistry: The science of leather. RSC publishing. 2009. 315 p.

14. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підруч. Київ : ВІПОЛ, 1996. 744 с.

15. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : КДУТД, 2001. 252 с.

16. Gelse K., Poschl E., Aigner T. Collagens – structure, function and biosynthesis. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2003. № 55. P. 1531–1546.

17. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2007. 310 с.

18. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.

19. Данилкович А. Г. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій формування структури шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / А. Г. Данилкович ; Київ. держ. ун-т техн. та дизайну. Київ, 2000. 40 с.

20. Covington, A. D. Modern tanning chemistry. *Chemical society reviews.* 1997. 26(2). P. 111–126.

21. Мокроусова О. Р., Цеменко Г. В., Охмат О. А. Застосування солей цирконію у виробництві шкіри та хутра різноманітного призначення. *Вісник ДАЛПУ*. 2000. №3. С. 14–17.

22. Seggiani M., Puccini M., Vitolo S., Chiappe C., Pomelli C. S. and Castiello D. Eco-friendly titanium tanning for the manufacture of bovine upper leathers: pilot-scale studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2014. № 16. P. 1795–1803.

23. Danhong S., Qiang H., Wenjun Z., Yulu W. and Bi S. Evaluation of environmental impact of typical leather chemicals. Part ii: biodegradability of organic tanning agents by activated sludge. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2008. Vol. 92. P. 59–64.

24. Плаван В. П. Розробка технології альдегід-танідного дублення. *Вісник КНУТД*. 2005. № 6. С. 82–89.

25. Плаван В. П. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з полішеними властивостями: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / В. П. Плаван ; Київ. нац. ун-т техн. та дизайну. Київ, 2011. 41 с.

26. Плаван В. П., Каташинський А. С., Данилкович А. Г. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми. *Вісник КНУТД*. 2010. № 1. С. 216–223.

27. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А.Г. Данилкович, І.М. Грищенко, Е.Є. Касьян та ін. ; за ред. А.Г. Данилковича. К. : Фенікс, 2012. 344 с.

28. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування експлуатаційних властивостей взуттєвого велюру у фарбувальних процесах. *Актуальні питання експертної та оціночної діяльності* : матер. II Міжнар. наук.–практ. конф., 25–26 лист. 2021 р. Старобільськ–Полтава, 2021. С. 44–46.

29. Касьян Е. Є. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри. Київ : Освіта України. 2019. 178 с.

30. Kothandam R. et al. A novel nano-finish formulations for enhancing performance properties in leather finishing applications. *Journal of Cluster Science*. 2016. T. 27, № 4. P. 1263–1272.

31. Chemicals : Bayer AG, Leverkusen, Germany: Asia Pacific`96. Preview. *World Leather*. 1996. № 2. P.124–127.

32. New Finish-Produkte für Gerbereien. *Schuh–Techn. Int.* [Schuh-Techn.+abc]. 1997. № 4. P. 54.

33. Takamura K., Urban D. Polymer dispersions and their industrial applications. Wiley-InterScience, 2003. 408 p.

34. Касьян Е. Є., Ковтуненко О.В. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір. *Вісник КНУТД*. 2007. № 4 (36). С. 139-144.

35. Kumar R., Mathur G. Studies on the effect of polyurethane finishing on the physico-mechanical properties of leather. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 1987. Vol. 71. P. 147–152.

36. Niculescu O. et al. Characterization of coating aqueous disperse systems used in natural leather finishing. *Chemistry Magazine*. 2012. T. 9. P. 900–905.

37. Neumaier H. H. Aqueous dispersions of polyurethane ionomers for coating and laminating. *Journal of Coated Fabrics*. 1974. T. 3, №. 3. P. 181–193.

38. Jianzhong M., Zhijie Z., Lingyun L. et al. Application of acrylic resin coating agent modified by nano SiO<sub>2</sub>. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2006. Vol. 90. № 5. P. 188–192.

39. Peizhi L., Yiding S., Xiaowu Y. et al. Preparation of cationic fluorinated polyurethane microemulsion and its application in leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2010. Vol. 94, № 6. 240–248.

40. Winter C., Borges Agustini C., Elizabeth M., Schultz R., Gutterres M. Influence of pigment addition on the properties of Polymer films for leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2017. Vol. 101, № 2. P. 78–85.

41. Osgood m. J. Pigments in modern leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 1990. Vol. 74, № 1. P. 1-6.

42. Arthur A. Tracton. Coatings technology Handbook. Taylor and Francis Group. 2006. 829 p.
43. Dyes & pigments : new research / [edited by] Arnold R. Lang. Nova Science Publishers : Inc. New York, 2009. 474 p.
44. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 578 с.
45. Кужель Я. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Пігментні концентрати для покривного оздоблення натуральних шкір. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості* : матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 14–15 лист. 2019 р. Херсон : ХНТУ. 2019. С.10–11.
46. Winter C., Borges Agustini C., Elizabeth M., Schultz R., Gutterres M. Influence of pigment addition on the properties of Polymer films for leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2017. Vol. 101. № 2. P. 78–85.
47. Saimani S., Tharanikkarasu K., Radhakrishnan G. Aqueous dispersions of polyurethane polyacrylic acid multiblock copolymers through living radical polymerization. *Journal of applied polymer science.* 2003. T. 87, №. 7. P. 1109–1115.
48. Thomson T. Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications. Boca Raton : CRC press, 2004. 208 p.
49. Jasso-Gastinel C. F., Kenny J. M. Modification of polymer properties. William Andrew, 2016. 216 p.
50. Данилкович А. Г., Жигоцький А. Г., Касьян Е. Є. Акрилуретанові композиції у виробництві натуральної та синтетичної шкіри. *Вісник КДУТД.* 2005. № 1. С. 60–66.
51. Ramkumar S. C. et al. Polycarbodiimide and polyurethane cross-linkers for leather finishing. *Revista de Pielarie Incaltaminte.* 2017. T. 17, №. 4. С. 181–192.
52. Qi Liu, Bing Liao, Hao Pang, Mangeng Lu, Yeyun Meng, Preparation and characterization of a self-matting coating based on waterborne polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions. *Progress in Organic Coatings.* 2020. Vol. 143. P. 105551–105597.

53. Van den Elshout A. Water-borne urethane-acrylic copolymers offer best of both worlds. *Surface Coat. Int.* 2003. Vol. 86, № 6. P. 229–232.

54. Krings, L., Jimenez, M., Oliveras, M., & Pi, J. P. Acrylic-urethane hybrid polymers: materials with high potential in leather finishing. *Journal of the American Leather Chemists Association.* 2010. № 105(12). P. 388–394.

55. Ciardelli F. , Ruggeri G., Pucci A. Dye-containing polymers: methods for preparation of mechanochromic materials. *Chem. Soc. Rev.* 2013. № 42. P. 857–870.

56. Managhan S. 2-K Water-borne PUR coating systems. *Surface Coat. Int A.* 2002. Vol.85. № 10. P. 379–381.

57. Касьян Е. Є., Малінецька А. В. Фізико-хімічні та фізико-механічні властивості структурно зафарбованих поліуретанів. *Технології та дизайн.* 2013. № 4 (9). С. 1-7.

58. Касьян Е. Є., Сміла А. В., Ліщук В. І. Технологія анілінового оздоблення шкір дисперсіями структурно зафарбованих поліуретанів. *Технології та дизайн.* 2012. № 4 (9). С. 1–7.

59. Bouchardt J. Cross-linked polymers to provide better properties in leather finishing. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 1987. № 82. 323 p.

60. Кондратюк О. В., Касьян Е. Є. Властивості модифікованих полімерних композицій для оздоблення шкір. *Вісник Хмельницького національного університету.* 2017. № 5 (253). С. 62–66.

61. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів: монографія. Ч. 1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс. 2011. 438 с.

62. Касьян Е. Є. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір. *Вісник КНУТД.* 2007. № 4. С. 139–144.

63. Onur Yılmaz, Catalina N. Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings.* 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.



64. Zhang Xiaolei, Liu Liu Qinglan, Zhang Weiping. Nanocomposites of Acrylate-Organosilicon Resin/Layered Silicate for Leather Finishing. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2006. № 6. P. 188–193.

65. Ma Jianzhong, Zhang Zhijie, Liu Lingyun et al. Application of Acrylic Coating Agent Modified by Nano SiO<sub>2</sub>. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2006. № 5. P. 250–254.

66. Отрошко В. А., Мокроусова О. Р., Мережко Н. В. Взаємодія колагену дерми з мінеральними та полімерними сполуками. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 2/4(28). С. 48–54.

67. Kovtunenکو O., Travinskaya T., Mokrousova O. Thermal properties of anionic polyurethane composition for leather finishing. *Material science*. 2016. Vol. 22. № 3, P. 394–399.

68. Мокроусова О. Р. Технологія отримання мінеральних пігментних концентратів для шкіряної промисловості. *Вісник КНУТД*. 2011. № 3. С. 67–74.

69. Mokrousova O., Pleten O., Kasyan E. Pigment concentrate with montmorillonite for leather coat finishing. *Innovations in clothes and footwear* ed M. Pawlowa and I. Frydrych. Radom, 2010. P. 391–396.

70. Жалдак М. П., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Інноваційні підходи до підвищення екологічності виробництва натуральних шкір. *Глобалізаційні виклики розвитку національних економік : тези доп. II Міжнар. наук.–практ. конф.*, 19–21 жовт. 2021 р. Київ : КНТЕУ, 2021. С. 405–408.

71. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Rybiński P., Prochoń M. New Organic/Inorganic Pigments Based on Azo Dye and Aluminum-Magnesium Hydroxycarbonates with Various Mg/Al Ratios. *Materials*. 2019. № 12(8). P. 1349–1364.

72. Mahmoodi A., Ebrahimi M., Khosravi A., Mohammadloo Eivaz H. A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 147. P. 234–240.

73. Onur Yılmaz, Catalina N.Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their

application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.

74. Onur Yılmaz, Aurica P. Chiriac, Catalina Natalia Cheaburu, Loredana E. Nita, Gürbüz Gülümser, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino, Cornelia Vasile. Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces. *Solid State Phenomena*. 2009. Vol.151. P. 129–134.

75. Onur Yılmaz. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, Issue 1. P. 110–117.

76. Yilmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 49, Issue 3. P. 288–297

77. Мокроусова О. Р. Наукові основи формування структури шкіри модифікованими високодисперсними мінералами в після дубильних процесах: дис.. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра». Київ, 2012. 391 с.

78. Fan Q., Ma J., Xu Q. Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2019. Т. 1, №. 1. С. 1–10.

79. Матківський М. П. Покривні пігментні концентрати для шкіри на основі дисперсних мінералів: Автореф. дис. канд.техн.наук: 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Державний університет «Львівська політехніка». Львів, 1995. 22 с.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТ, ПРЕДМЕТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Обґрунтування вибору й характеристика об'єктів дослідження

*Об'єктом* дослідження дисертаційної роботи є натуральні шкіри, покривне оздоблення яких виконано із застосуванням оздоблювального полімерно-мінерального покриття на основі модифікованого монтморилоніту.

Для формування якості натуральних шкір із полімерно-мінеральним оздобленням запропоновано отримання покривних композицій з пігментними концентратами на основі забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту. Покривні композиції представляли собою оптимально підібраний склад різнофункціональних плівкоутворювачів (полімерів) та речовин, що забезпечують необхідний колір – пігментних концентратів. Пігментні концентрати представляли собою висококонцентровані забарвлені дисперсії монтморилоніту, отримані шляхом послідовної обробки водних мінеральних дисперсій солями натрію для диспергування, модифікацією основним сульфатом хрому (III) для катіонування поверхні мінералу та щепленням аніонних барвників на катіонній поверхні монтморилоніту для надання певного кольору дисперсії. Якість натуральних шкір із полімерно-мінеральним оздобленням визначається показниками фізико-механічних, гігієнічних та естетичних властивостей як самого покриття так і плівок, отриманих з оздоблювальних покривних композицій.

Монтморилоніт (ММТ) є основним мінералом бентонітових глин [1]. ММТ відноситься до групи шаруватих водних силікатів та характеризується високою дисперсністю й гідрофільністю, здатністю до сорбції, іонного обміну тощо. Враховуючи зазначені властивості ММТ широко застосовують у легкій, хімічній, фармацевтичній, текстильній, паперовій промисловості, в нафтогазодобуванні, геологічній розвідці тощо [2, 3].

Структура ММТ має співвідношення шарів 2:1, які складаються з двох

тетраедричних сіток та розташованої між ними однієї октаедричної сітки. Всі вершини тетраедрів звернені до центру структурного шару й утворюють з гідроксилами октаедричної сітки єдиний шар, в якому в вершинах, що є спільними для тетраедричних і октаедричних сіток, розташовуються атоми кисню, а в вершинах октаедрів, що не зв'язані з тетраедрами, – гідроксили ОН.

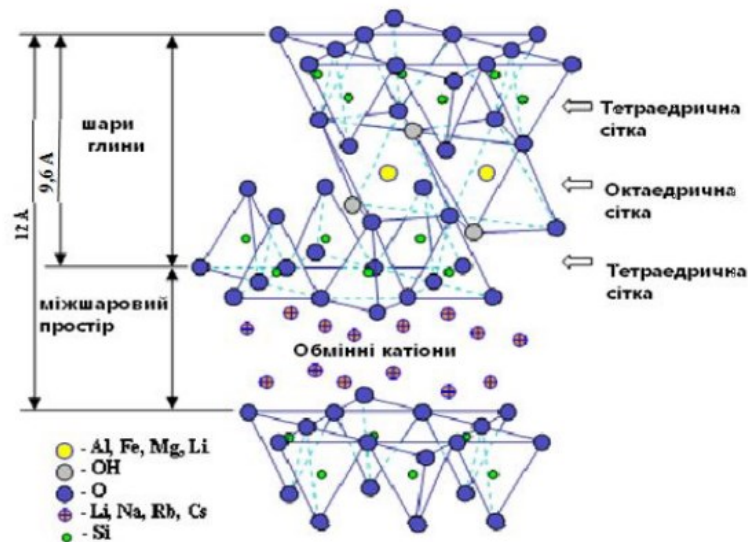


Рис. 2.1 Особливості структури монтморилоніту

В структурі пакетів монтморилоніту киснева поверхня одного шару контактує та взаємодіє з аналогічною кисневою поверхнею сусіднього шару за рахунок сил Ван-дер-Ваальсу, що вказує на слабкий зв'язок між шарами. В зв'язку з цим молекули води або інших полярних рідин можуть вільно проникати в міжструктурний простір та розширяти його. Основна базальна відстань між шарами в решітці монтморилоніту є змінною величиною і, залежно від кількості молекул води або обмінних катіонів, може змінюватися від 0,96 нм у сухому стані до 14,0 нм і більше у стані сильного водонасичення [4, 5]. Враховуючи, що у водних дисперсіях частинки ММТ сильно агреговані, а їх поверхня біфункціональна, то для цілеспрямованого застосування мінералу необхідно ліквідувати електричну неоднорідність поверхні та максимально диспергувати агрегати частинок в дисперсіях, що дозволить в подальшому модифікувати поверхню ММТ та надавати необхідних колоїдно-хімічних властивостей.

Зазначені особливості структури ММТ пояснюють можливу різноманітність фізико–хімічних, колоїдно–хімічних, реологічних та інших властивостей мінералу, що проявляється в катіонообмінній здатності, питомій поверхні та розмірі частинок (табл. 2.1), що буде враховано в дисертаційні роботі.

Таблиця 2.1

### Основні фізико–хімічні характеристики об’єктів дослідження

Мінерал	Середній розмір частинок, (мкм) [3, 6]	Обмінна ємність, E, (мг-екв/100г)	Питома поверхня, S, (м <sup>2</sup> /г) при адсорбції		Величина заряду шару од/[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]
			води	метиленового блакитного	
Черкаський монтморилоніт	0,05 – 0,3	72	311	520	0,35

Дисертаційні дослідження виконувались згідно запропонованої загальної схеми, що представлена на рис. 2.2.

Для досліджень використано бентонітову глину – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×4SiO<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O×nH<sub>2</sub>O (ГОСТ 28177–89, Дашуківське родовище, Черкаська область, Україна). Основним мінералом бентонітових глин є монтморилоніт з вмістом 85 %. Величина обмінної ємності монтморилоніту складає 72 мг-екв/100 г глини. За результатами заміни іон-обмінного комплексу на іони натрію монтморилоніт утворює стабільні у часі суспензії. Вологість нативних бентонітових глин – 27 %.

В роботі для отримання максимально диспергованих дисперсій монтморилоніту використано речовини, що здатні диспергувати частинки мінералу в суспензіях та створювати аніонні структуровані та агрегативно стійкі системи. Для хімічного диспергування водної дисперсії монтморилоніту використано карбонат натрію – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ГОСТ 5100–85) – порошок або гранули білого кольору, гігроскопічний, водні розчини якого мають сильно лужну реакцію, вміст активної речовини 98,5 – 100,0 %.

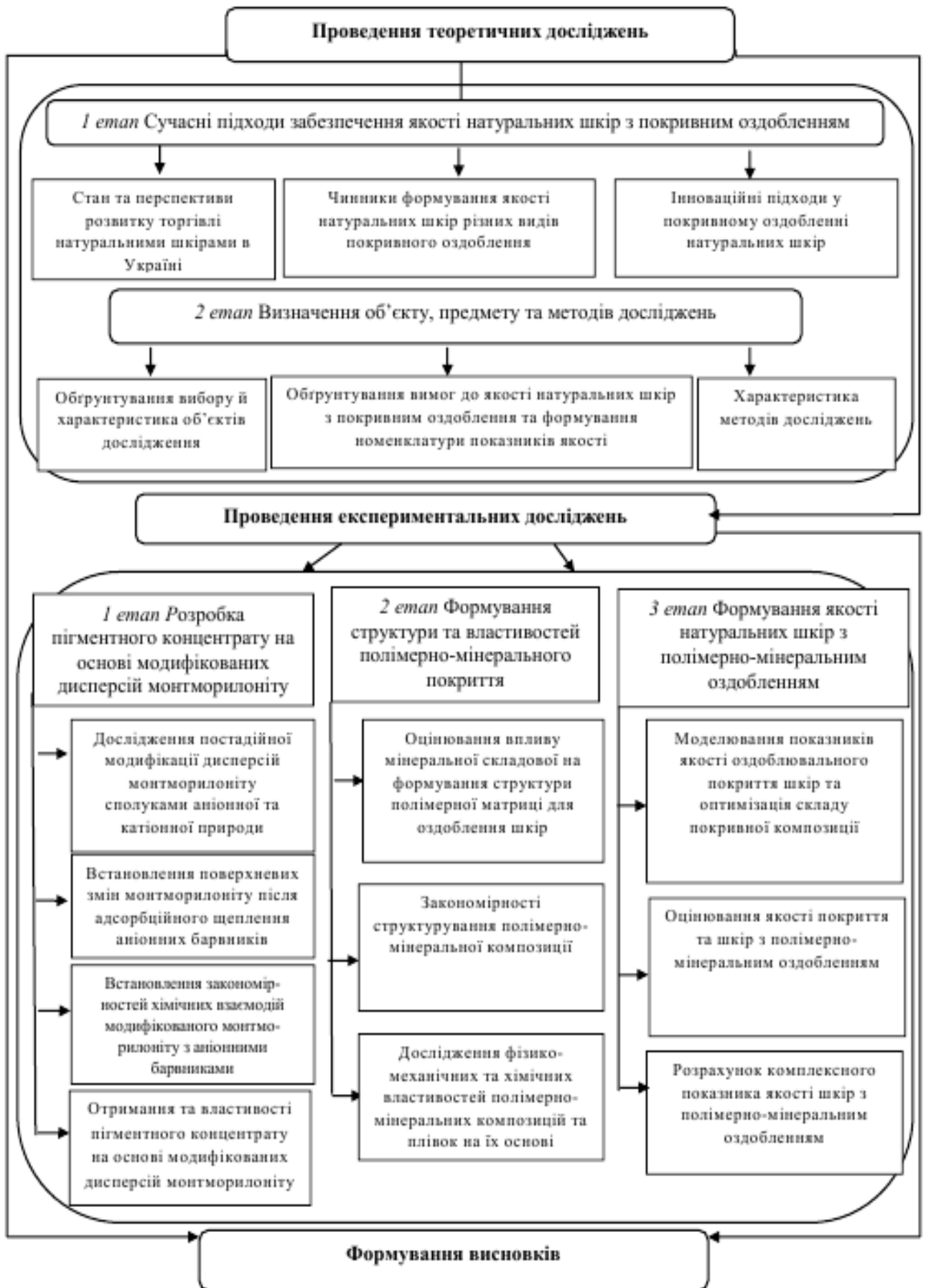


Рис. 2.2. Загальна схема досліджень

В роботі для отримання катіонної форми монтморилоніту та модифікації його натрій-форми дисперсії після обробки карбонатом натрію використано гідроксохромові комплекси, а саме, основний сульфат хрому (ОСХ) –  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$ , (ТУ 645PK5604173ОАО-001-2001, Казахстан, Актюбінський завод хромових сполук), який традиційно використовується у шкіряній практиці як дубитель. ОСХ – це порошок зеленого кольору, який добре розчиняється у воді та вміщує оксид хрому (III) 25,6 %. Сухий залишок складає 89,49 %, основність – 33 %.

В сталій практиці для надання кольору різним матеріалам використовують барвники природного або синтетичного походження. У виробництві натуральної шкіри для досягнення необхідного кольорового ефекту використовують виключно синтетичні барвники. Синтетичними барвниками називаються сполуки, що здатні поглинати і перетворювати енергію електромагнітного випромінювання у видимій областях спектру, і застосовуються для надання цієї здатності іншим матеріалам.

Барвники характеризуються наявністю системи спряжених лінійних або циклічних зв'язків і електродонорними (електроноакцепторними) групами. У подвійному зв'язку перша електронна пара ( $\delta$ -електрони) оточує з'єднані ядра атомів більш щільно, ніж друга пара ( $\pi$ -електрони). А отже,  $\pi$ -електрони можуть переміщуватися всією системою спряжених зв'язків, особливо у випадках, коли акцептори електронів активні на одному кінці молекули барвника. Рухлива  $\pi$ -електронна хмара концентрується на одному кінці молекули, в той час коли на іншому спостерігається нестача електронів. Така сильна поляризація сприяє неіонній взаємодії, тобто диполь може приєднувати свій заряд до заряду іншого диполя [13].

До синтетичних барвників належать розчинні у воді забарвлені, слабо забарвлені та безбарвні органічні сполуки циклічного ряду. Асортимент синтетичних барвників включає як індивідуальні, так і сумішеві барвники і які підпорядковуються чіткій номенклатурі. Для синтетичного барвника вказують його клас за хімічною або технологічною

класифікацією, основний колір та ступінь інтенсивності можливого відтінку.

У виробництві натуральної шкіри застосовують переважно аніонні барвники, які при дисоціації у воді утворюють кольоровий аніон. В роботі використано найбільш застосовувані у виробництві шкіри ді- та триазобарвники торгової марки «Барва» (м. Івано-Франківськ).

Для адсорбції на катіонній поверхні монтморилоніту використано найбільш типові для виробництва шкіри аніонні барвники: аніонний темно-зелений; аніонний чорний; аніонний темно-коричневий; аніонний жовтий; аніонний синій; барвалан синьо-чорний; барвалан яскраво-червоний. Аніонні барвники або азобарвники – це моно-, ді- чи триазосполуки циклічної будови з активними гідроксильними, амінними, нітро- та сульфогрупами. Молекула барвника вміщує одну чи декілька азогруп  $-N=N-$ , що зв'язують два чи більше ароматичних радикалів. Фізико-хімічні характеристики аніонних барвників представлені в табл. 2.2.

Для досліджень структурних перетворень полімеру, впливу мінеральної складової на фізико-механічні властивості полімерної матриці та оцінювання хімічних взаємодій мінералу з полімером використано акрилову емульсію МБМ-3 (ТУ 6-01-196-89) – водну дисперсію співполімеру метакрилату, бутилакрилату і метакрилової кислоти в кількості 3,0 % від маси мономерів [7]. Молекулярна структура співполімеру обумовлює достатню еластичність та міцність полімеру в необхідному для покриття на шкірі температурному інтервалі. Емульсія характеризується високою молекулярною масою, що обумовлює необхідну для покриття плівкоутворювальну здатність. Сухий залишок МБМ-3 становить 38,5 %, рН – 4,35.



### Фізико-хімічні характеристики барвників

<b>Аніонний темно-зелений, Mr 863 г/моль</b>	
<b>Аніонний чорний, Mr 859 г/моль</b>	
<b>Аніонний темно-коричневий, Mr 808 г/моль</b>	
<b>Аніонний жовтий, Mr 710 г/моль</b>	<b>Аніонний синій Mr 637 г/моль</b>
<b>Барвалан синьо-чорний, Mr 836 г/моль</b>	<b>Барвалан яскраво-червоний, Mr 794 г/моль</b>

Для оптимізації складу полімерно-мінеральної композиції в якості плівкоутворювачів використано акриловий та поліуретановий полімери, як найбільш поширені у практиці оздоблення шкір [7, 8]. В якості плівкоутворювачів використано плівкоутворювач із високими модулем еластичності (м'який полімер) та із низьким модулем еластичності (твердий полімер). Таке поєднання забезпечує формування покриття із необхідним рівнем експлуатаційних властивостей, що характеризується високою адгезією покриття до шкіри, стійкістю до сухого та мокрого тертя, еластичністю та міцністю. Як м'який полімер обрано поліакрилат SMITCRYL 2100 (Smit & Zoon) високоеластичний, гнучкий, з високою криючою здатністю, покриття з якого характеризується стійкістю до дії води та морозостійкістю. Характеристика властивостей плівкоутворювача SMITCRYL 2100 представлена в Додатку А (табл. А1, А2). Як твердий полімер обрано поліуретан PUR 3365 FF (Smit & Zoon) високоміцний, стійкий до фізико-механічних навантажень, тертя та зношування. Характеристика властивостей плівкоутворювача PUR 3365 FF представлена в Додатку А (табл. А3, А4).

Для порівняльного аналізу якості покриття шкір з полімерно-мінеральним оздобленням було використано готову суміш різноструктурних плівкоутворювачів, призначену для оздоблення лицьових та шліфованих шкір, Компаунд VR (Smit & Zoon). Характеристика властивостей багатокомпонентного плівкоутворювача Compond VR представлена в Додатку А (табл. А5, А6).

На основі зазначених плівкоутворювачів були приготовлені покривні фарби для оздоблення лицьової поверхні шкіри та отримання готової продукції.

Фізико-механічні характеристики та хімічний склад використаних плівкоутворювачів, а також властивостей вільних плівок, отриманих на основі плівкоутворювачів, представлено в Додатку А.

Для оцінки якості формування шкір з полімерно-мінеральним оздобленням використано фарбований напівфабрикат (краст) хромового методу дублення. Краст представляє собою напівфабрикат з натуральною лицьовою поверхнею (full grain leather), для якого не проведене механічне облагороджування

(шліфування, тиснення тощо). Згідно державних стандартів України краст не є готовою шкірою, а відноситься до категорії напівфабрикатів [9]. Нові міжнародні стандарти ISO (ISO 15115:2019 Leather – Vocabulary) визначають Краст (ISO/DIS 20940 Leather – Crust full chrome upper leather/Specifications and test methods) як шкіру після дубильних, жирувальних та сушильних процесів. Краст для досліджень було отримано із сировини великої рогатої худоби (ВРХ) з шкур ялівки середньої після фарбувально-жирувальних процесів та сушильно-зволожувальних операцій. Краст характеризувався чистою, без плям, гладкою лицьовою поверхнею. Пофарбування красту аніонними барвниками було наскрізне. Вологість красту після сушіння, досушування, зволоження та витягування складала 18-22 % [7].

Матеріали, характеристика яких наведена вище, піддавались додатковим обробкам для формування необхідних властивостей та показників якості.

Забарвлені модифіковані дисперсії монтморилоніту отримували послідовною обробкою водних дисперсій монтморилоніту концентрацією 100 г/л карбонатом натрію, основним сульфатом хрому (III) та аніонними барвниками. Витрати карбонату натрію склали 6 % від маси монтморилоніту [10]. Витрати основного сульфату хрому – 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  від маси мінералу [11], витрати аніонних барвників у співвідношенні 1:1 відповідно до мінеральної складової. Перемішування проводили з використанням механічної мішалки протягом 30-40 хв за температури 40-45 °С до отримання стійких у часі дисперсій у вигляді концентратів насиченого глибокого кольору. РН отриманих пігментних концентратів – 5,8-6,0 [12].

Пігментні концентрати були отримані як забарвлені дисперсії монтморилоніту після їх згущування та підвищення вмісту сухого залишку мінеральної дисперсії [13].

Покривні полімерно-мінеральні композиції готували шляхом послідовного додавання до забарвленого модифікованого монтморилоніту воскової емульсії, води та після перемішування – полімерної емульсії 20 % концентрації та решту води до густини покривної композиції 1,050–1,060 г/см<sup>3</sup> [14].

## 2.2 Вимоги до якості натуральних шкір з покривним оздоблення

Якість натуральних шкір із покривним оздобленням визначається сукупністю властивостей покриття на шкірі, з яких важливим є врахування експлуатаційних (надійність); незмінність естетичних та фізичних властивостей у часі та в процесі зберігання або транспортування, а також у процесі їх експлуатації (довговічність); можливість перетворення шкіри з покриттям у вироби з використанням сучасних методів обробки шкіри (технологічні властивості), комфортність виробів та зовнішній вигляд (гігієнічні та естетичні властивості) [15].

Вимоги, що висуваються до покриття на шкірі, поділяють на чотири групи: технологічні (стійкість до вологи та до дії розчинників); експлуатаційні (стійкість до багаторазового вигину і тертя, адгезія, морозостійкість); гігієнічні (паропроникність, повітропроникність); естетичні (блиск, гриф, шкіроподібність) [15].

Покриття на шкірі повинно забезпечувати комплекс показників якості, які обумовлені експлуатацією шкір. До таких показників належать: адгезія, стійкість до дії розчинників, до тертя та подряпин, до багаторазового вигину та розтягування, водо-, світло-, тепло- і морозостійкість, (табл. 2.3) [15].

Таблиця 2.3

### Оцінка показників якості покриття на шкірі

Показник	Якість покриття, оцінка		
	задовільно	добре	відмінно
Адгезія покриття, Н/м, до шкіри:			
- сухої	200	500	відрив з лицьовим шаром
- мокрої	100	150–200	> 300
Термостійкість, °С	115–120	130	> 140
Стійкість:			
- до багаторазового вигину, вигинів	30000	40000	> 50000
- до мокрого тертя, оберти диска	200	300	> 500
- до дії розчинників, %	30–40	70–80	100
Морозостійкість, бали			
- при розтяганні	3	4	5
- при вигинанні	3	4	5

Якість покриття на шкірі визначається сукупністю показників, що характеризують його основні властивості, серед яких: видовження, достатнє для збереження покриття при максимальному, необхідному розтягуванні шкіри; модуль пружності, що характеризує твердість покриття; стійкість до повторних деформацій розтягування–стиснення та вигину; пружність, що забезпечує повернення покриття до початкового стану після припинення дії сили деформації; стійкість до тертя в сухому і мокрому вигляді, що обумовлює міцність покриття в процесі експлуатації в сухих і вологих умовах; адгезійні властивості, що забезпечують міцність тримання покриття на шкірі; паро- і повітропроникність, що обумовлюють гігієнічні властивості покриття [12, 16].

Покривне фарбування формує зовнішній вигляд, впливає на гігієнічні та механічні властивості шкіри [16, 17]. Достатньо важливими є гігієнічні властивості шкіри, які в результаті нанесення полімерної плівки суттєво можуть погіршуватись. При цьому шкіра повинна мати гарний зовнішній вигляд, характеризуватись легкістю і простотою догляду у виробках [18].

Покривне фарбування знижує повітропроникність шкіри. Якщо покривна фарба нанесена в кількості, достатній для закривання пор лицьового шару шкіри, її нанесення не викликає помітного падіння повітропроникності [15, 19].

Характерним показником якості оздоблення та готової шкіри є товщина покриття. Чим менше нанесено покривної фарби на поверхню шкіри, тим більш натуральний вигляд зберігає шкіра – зернистість, об'ємність, специфічність дотику, рисунок мереживки тощо. Відомо, що зі збільшенням товщини покриття погіршується стійкість до багаторазового вигину та адгезії [19]. Отже під час оздоблення шкіри доцільним є мінімізація кількості нанесення шарів покриття.

Важливе місце в оцінюванні якості шкір після оздоблення займають естетичні властивості: структура поверхні, колір, блиск, матовість, м'якість, гнучкість, пружність.

Враховуючи аналіз затребуваності шкір різного асортименту на ринку України та світу (*n-розділ 1.1*) встановлено, що найбільшу частку в загальному

обсязі шкіряного виробництва становлять шкіри для верху взуття, переважно, хромового методу дублення, отримані зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ) – бугай, бичина, ялівка тощо.

В зв'язку з цим, в роботі проаналізовано вимоги до натуральних шкір для верху взуття.

Шкіри для верху взуття хромового методу дублення повинні бути нежорсткі, добре продублені й прожировані, рівномірно пофарбовані, без лицьових дефектів, з однаковою товщиною по всій площі. Вони повинні бути більш м'які й тягучі, мати хорошу повітро- і паропроникність, гарний зовнішній вигляд. Крім того, шкіри хромового дублення для верху взуття повинні бути еластичними, повними на дотик, модного та різнокольорового забарвлення [9].

Визначення якості шкіри з полімерним оздобленням для верху взуття виконується за органолептичними, фізичними, фізико-механічними показниками та хімічним складом.

За візуальною та органолептичною оцінкою визначають колір, стан лицьової та бахтарм'яної поверхонь, м'якість, наповненість, об'ємність та зернистість мереживки тощо.

До фізичних властивостей шкіри відносять геометричні характеристики (товщина, ширина, довжина, площа, маса, щільність, пористість, уявна питома вага, вологовміст, зміна лінійних розмірів тощо) [9].

До показників хімічного складу готових шкір різного цільового призначення відноситься: вміст води (через вплив даного показника на вихід шкір за площею, масою та товщиною); вміст оксиду хрому; вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками тощо [9].

Фізико-механічні властивості шкір для верху взуття є одними з основних, що характеризують їх якість та здатність шкіри забезпечувати опір різним типам навантажень. Фізико-механічні властивості готових шкір визначаються показниками: межа міцності, видовження, модуль пружності тощо.

Згідно вимог ДСТУ 2726-94 [9] шкіри хромового методу дублення, що виготовлені із сировини ВРХ, повинні відповідати певним рівням показників

хімічного складу, фізико-механічних властивостей та якості оздоблювального покриття, що представлено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

### Вимоги до показників якості шкір з оздобленням

Показник, одиниці виміру	Властивості та показники якості			
	Хімічний склад	Фізико-механічні	Якість покриття	Фізичні
Вміст вологи, %	10-16	–	–	–
Вміст оксиду хрому, %	$\geq 3,5$	–	–	–
Вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, %	3,7-10,0	–	–	–
Межа міцності шкір при розтягуванні, 10 МПа, більше: <ul style="list-style-type: none"> <li>• для всіх видів шкір, за винятком ялівки, бугая, бичини, шеврету і свинячих шкір</li> <li>• для ялівки, бичини, бугая і свинячих шкір</li> <li>• для шеврету</li> </ul>	–	1,8  1,5 1,4	–	–
Видовження при напруженні, 10 МПа, не менше %: <ul style="list-style-type: none"> <li>• для всіх видів шкір, за винятком ялівки, бугая, бичини, шеврету і свинячих шкір</li> <li>• для ялівки, бичини, бугая, шеврету і свинячих шкір</li> </ul>	–	15-35  20-40	–	–
Адгезія покривної плівки, Н/м, не менше: <ul style="list-style-type: none"> <li>• до сухої шкіри: <ul style="list-style-type: none"> <li>– з природною лицьовою поверхнею</li> <li>– зі шліфованою лицьовою поверхнею</li> </ul> </li> <li>• до мокрої шкіри: <ul style="list-style-type: none"> <li>– з природною лицьовою поверхнею</li> <li>– зі шліфованою лицьовою поверхнею</li> </ul> </li> </ul>	–	–	100 200  50 70	–
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти, не менше, для шкір: <ul style="list-style-type: none"> <li>• з емульсійним покриттям</li> <li>• з нітроемульсійним покриттям</li> </ul>	–	–	60 100	–
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали, не менше	–	–	3	–
Товщина, мм <ul style="list-style-type: none"> <li>• тонкі</li> <li>• середні</li> <li>• товсті</li> </ul>	–	–	–	1,2-1,4 1,4-1,6 1,6-2,2

Враховуючи вищезазначене, в дослідженнях дотримувались обґрунтованої номенклатури показників якості шкір для проведення експериментальних робіт та формування важливих висновків щодо якості шкір із полімерно-мінеральним оздобленням.

### 2.3 Характеристика методів досліджень

Дисперсність мінеральних систем визначали за розподілом числа частинок згідно їх розмірів, числом та в об'ємі для водних дисперсій монтморилоніту після обробки солями натрію. Для досліджень використано лазерно-кореляційний спектрометр «ZetaSizer-3» (Malvern Instrument, США) з корелятором Multi Computing Correlator type 7032 CE. Метод ґрунтується на ефекті розсіювання світла на рухомому мікрооб'єкті. Для досліджень дисперсію монтморилоніту концентрацією твердої фази 0,2 % в кількості 1 мл вносили в циліндричну оптичну скляну кювету  $d=10$  мм, яку розташовували в термостатованій комірці лазерного кореляційного спектрометра. Реєстрацію і статистичну обробку розсіяного від дисперсії лазерного випромінювання (потужність 25 мВт, довжина хвилі 633 нм) здійснювали протягом 60–180 секунд. Отриману автокореляційну функцію обробляли з використанням стандартних комп'ютерних програм типу PCS – Sizemode v1.61, що дозволило розрахувати розподілення частинок за розмірами і швидкістю руху [20, 21].

Структурні зміни монтморилоніту після модифікації оцінювали за рівнем базальної міжплощинної відстані  $d_{001}$  вздовж  $c$ -осі. Дослідження виконували рентгенодифрактометричним методом [22, 23]. Для цього застосовували дифрактометр ДРОН-3 з фільтрованим  $CoK\alpha$  випромінюванням, крок спектрування  $\times 0,05$  °2 $\theta$ . В кожній точці виміру тривалість складала 3с. Дослідження виконували на предметному склі для дисперсій після осадження центрифугуванням.

Заряд поверхні (електрокінетичний потенціал) модифікованих дисперсій визначали за допомогою мікроелектрофорезу [24] шляхом застосування закритої прямокутної комірки з відношенням ширини до висоти ( $a/H$ ) = 20. Рух



частинок спостерігали в світловому полі зору мікроскопу Amplival (K.-Z. Iena), що оснащений об'єктивом  $\times 16$ , конденсором  $\times 1,5$  та окуляром  $\times 20$ . Вимірювання швидкості електрофорезу виконували на стаціонарних рівнях, швидкість електроосматичного потоку рідини  $v_{eo}=0$ .

Для оцінки питомої поверхні монтморилоніту використовували метод адсорбції за метиленовим блакитним [25, 26]. Хімічна формула барвника –  $C_{16}H_{18}N_3SCl \times 3H_2O$ , молекулярна маса 373,9 г/моль (без води 319,85). Визначали величину Ленгмюрівської адсорбції  $a_{max}$ , що характеризує повне заповнювання моношару структури монтморилоніту метиленовим блакитним [25].

В межах створення пігментних концентратів оцінювали максимальну кількість адсорбованого барвника на поверхні модифікованого монтморилоніту. Максимальну витрату аніонних барвників, адсорбованих на монтморилоніті, визначали методом паперової хроматографії за появою на фільтрувальному папері слабо зафарбованого дифузного кільця навколо краплі мінеральної композиції. Для цього до наважки глини (1 г) у вигляді дисперсії 20 г/л при постійному перемішуванні додавали розчин барвника концентрацією 20 г/л. При цьому були приготовлені зафарбовані дисперсії монтморилоніту з витратою аніонних барвників в кількості 25 %, 50 %, 75 % та 100 % барвника від маси сухого мінералу. Далі краплю отриманої композиції наносили на фільтрувальний папір. Коли дифузне кільце зафарбовувалось у колір барвника, розраховували максимальну кількість адсорбованого барвника на модифікованому монтморилоніті [27].

Адсорбцію барвників з водних розчинів на катіонній формі монтморилоніту визначали шляхом додавання до однакових наважок (0,1 г) монтморилоніту у вигляді 20 % дисперсії по 100 мл розчинів барвника з різною концентрацією в інтервалі  $2,5 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-3}$  моль/л. Суміш періодично струшували протягом 24 годин. Вимірювання виконували з використанням спектрофотометра ULAB102uv при довжині хвилі  $500 \pm 10$  нм. Для аналізу вимірювали показник світлопропускання розчинів барвників різної концентрації. За результатами досліджень будували градуйовані криві залежностей оптичної

густини ( $D_0$ ) від концентрації барвника ( $C_0$ ) для вихідних розчинів. Після взаємодії барвника з монтморилонітом визначали оптичну густину розчину барвника ( $D_p$ ), а за градуйованою кривою – рівноважну концентрацію барвника у розчині –  $C_p$ . За отриманими даними розраховували адсорбцію барвника на катіонній формі монтморилоніту (ммоль/г) за формулою (2.1):

$$A = (C_0 - C_p) / H \times V_0 \times 1000; \quad (2.1)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника у розчині;

$C_p$  – концентрація барвника у розчині після взаємодії з монтморилонітом;

$H$  – наважка монтморилоніту в перерахунку на суху речовину, г;

$V_0$  – об'єм розчину барвника, л [28].

ІЧ-спектрографічні дослідження проводили на універсальному Фур'є – ІЧ-спектрометрі TENSOR–37 (BRUKER, Німеччина) в межах 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Характер і ефективність взаємодії функціональних груп мінералів з активними групами колагену оцінювали за зміною інтенсивності оптичних густин відповідних характеристичних смуг поглинання. Інтерпретацію смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних речовин і продуктів їх взаємодії виконували, користуючись даними авторів [29, 30] відповідно до частот коливань характеристичних груп атомів.

Для оцінювання властивостей плівкоутворювачів та властивостей полімерних плівок на їх основі визначали ряд показників [31, 32]. Визначення рН здійснювали потенціометричним методом для плівкоутворювачів, розріджених дистильованою водою до концентрації 8 % [31, 32]. Загущення плівкоутворювачів при дії гідроксиду амонію визначають з метою прогнозування поведінки матеріалу при підвищенні рівня рН вище за 7. Про зміни у системі плівкоутворювача, попередньо розрідженого дистильованою водою до 13 % концентрації, при поступовому підвищенні рівня рН судять за зміною відносної в'язкості [31, 32].

Стійкість плівкоутворювача, попередньо розрідженого дистильованою водою до 8 % концентрації, до дії електролітів різної природи оцінювали за змінами у композиціях, до 10 мл яких поступово по 0,5 мл додавали електроліт

до досягнення у системі співвідношення композиція : електроліт 1:1 відповідно.

Вільні плівки отримано відділенням висушеного шару плівкоутворювача, попередньо розрідженого дистильованою водою до 20 % концентрації, від поверхні тефлонової підложки.

Липкість вільних плівок визначають за міцністю склейки на зсув двох смужок між собою після витримання впродовж 30 хвилин під вантажем 0,5 кг.

Ступінь набухання плівок у воді та в органічних розчинниках визначали за приростом маси зразка вільної плівки впродовж 1 або 2 год відповідно.

Досліджувані полімерні плівки з різним вмістом забарвленого модифікованого монтморилоніту формували в тефлонових кюветах за стандартною методикою [12, 32] у відповідності з ГОСТ 14243–78. В залежності від вимог експерименту, плівки отримували висушуванням при температурі 20 °С, 40 °С та 60 °С протягом 48, 24 та 10 годин відповідно.

Фізико-механічні дослідження одержаних полімерно-мінеральних плівок проводили на розривній машині РТ-250 при швидкості нижнього затискача 50 мм/хв за методикою [12, 31]. В якості показників досліджень полімерно-мінеральних плівок слугували умовний модуль еластичності при 100%-ому та 300%-ому видовженні за температури 20 °С, межа міцності, відносне видовження при розриві.

Вміст водовимивних сполук та набухання досліджуваних плівок у воді протягом 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 та 24,0 год визначали за методикою [12, 31].

Для оцінювання показників формування структури шкіри та її фізичних властивостей (товщини, площі, температури зварювання тощо) використовували методики згідно [31-35].

Для оцінювання показників хімічного складу отриманих шкір (вмісту вологи, вмісту оксиду хрому; вмісту речовин, що екстрагуються органічними розчинниками тощо) використовували стандартні методи [31, 32, 36]. Вміст оксиду хрому визначали відповідно до ISO 5398-1 [36].

Для оцінювання фізико-механічних властивостей шкір визначали показники межі міцності при розтягуванні та відносне видовження.

Використовували методики згідно ISO 3376: 2011 [31, 32, 37].

Для оцінювання показників якості покриття на шкірі, що включало, дослідження адгезії покривної плівки до сухої та мокрої шкіри, стійкість покриття до мокрого тертя, стійкість покриття до багаторазового вигину, використовували стандартні методики досліджень [31, 32, 38].

Гігієнічні показники якості досліджуваних шкір, а саме, відносну повітропроникність, вологовміст тощо, визначали за допомогою стандартних методів [31, 32, 39].

Для узагальнення результатів дослідження проводили статистичну обробку отриманих показників. Використовували для цього комп'ютерну програму MS Excel. Згідно результатів статистичної обробки – довірча ймовірність склала  $P=0,95$ , достовірність відхилення –  $p \leq 0,05$ , при цьому  $n=5$ .

Похибка у разі визначення показників хімічного складу складала  $\pm 1-2 \%$ , а фізико-механічних та гігієнічних вимірювань  $\pm 2-3 \%$ .

Для моделювання показників якості покриття на шкірі використано метод симплексно-решітчастого планування, за результатами якого оптимізовано склад покривної композиції. При вивченні властивостей оздоблювальних полімерних композицій, які залежать тільки від співвідношень компонентів, факторний простір представляє собою правильний  $(q-1)$  – мірний симплекс [40-44]. Для таких систем виконується співвідношення 2.2:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.2)$$

де  $x_i \geq 0$  – концентрація компонента;  $q$  – кількість компонентів.

Серед різних відомих критеріїв оптимальності планів найважливішими є вимоги D і G-оптимальності. D-оптимальним вважається план, який зменшує об'єм еліпсоїду розсіювання оцінок коефіцієнтів рівняння регресії [40]. Властивості G-оптимальності забезпечує найменшу максимальну величину дисперсії передбачених значень відгуку в області дослідження. Для симплексно-решіткових планів Шеффе характерні властивості D і G-оптимальності тільки при побудові поліномів другого і неповного третього

порядку. D-оптимальна симплексна решітка для поліному третього порядку була побудована Кіфером. Якщо розглядати ряд планів з координатами точок:

$$\begin{aligned}x_i &= 1, x_i = x_k = 0, \\x_i &= 1 - x_j = b, x_k = 0, b < 1/2, \\x_i &= x_j = x_k = 1/3,\end{aligned}$$

то для побудови поліному третього порядку план буде D-оптимальним при  $b = (1 - \sqrt{5})/2$ , тобто, точки на сторонах симплекса використовують з координатами  $x_i = 0,2764$ ;  $x_j = 0,7236$ .

В якості моделі для трикомпонентної суміші обраний поліном третього порядку:

$$\begin{aligned}y &= \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \\ &+ \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3\end{aligned}\quad (2.3)$$

де  $x_i$  – концентрація компонентів;

$\beta_i, \beta_{ij}, \gamma_{ij}, \beta_{jk}$  – відповідні коефіцієнти поліному, причому  $1 \leq (i, j, k) \leq 3$ ;  $i \neq j \neq k$ .

Після визначення коефіцієнтів рівняння регресії проводять статистичний аналіз отриманих результатів та перевіряють адекватність моделі. З цією метою проводять досліди в додаткових контрольних точках. Адекватність моделей визначають за допомогою критерію Стьюдента [40, 41-43]. Отримані моделі дають можливість виявити вплив кожного компоненту оздоблювальних полімерних композицій на властивості всієї системи. Визначення оптимального складу покривної композиції можна здійснити графічним методом за кривими рівних значень властивостей на площині правильного симплексу [40].

Розрахунок коефіцієнтів регресії, перевірки їх значимості та адекватності отриманих рівнянь, розрахунок значень вихідних змінних при оптимізації виконаний за допомогою VBA в середовищі Microsoft Excel [40].

Для моделювання показників якості покриття шляхом оптимізації складу покривних композицій для оздоблення шкір визначали показники якості покриття: модуль еластичності та межу міцності при розтягуванні покривної плівки, адгезію покриття до шкіри, стійкість покриття до мокрого тертя.

Ефективність використання пігментів та показники якості покриття на шкірі визначали згідно традиційних методів [14, 31, 32] .

Для розрахунку комплексного показника якості (КПЯ) була використана методика вибору обмеженої кількості показників якості та оцінка їх значимості [45-49].

Комплексна оцінка рівня якості розробленої шкіри для верху взуття з полімерно-мінеральним покриттям здійснювалася із використанням експертних та розрахункових методів. Оцінювання рівня якості розробленої шкіри з полімерно-мінеральним покриттям відбувалося з урахуванням найбільш значущих властивостей даної продукції та складалося з наступних етапів [45-47]:

- визначення номенклатури показників якості на основі аналізу нормативних документів;
- формування групи експертів та їх опитування для встановлення рангів показників якості шкір для верху взуття;
- розрахунок коефіцієнту конкордації (ступеню узгодженості думок експертів) для перевірки придатності оцінок експертів для подальших розрахунків;
- визначення коефіцієнтів вагомості обраних показників якості для досліджуваних розроблених шкір для верху взуття;
- вибір базових зразків шкір для верху взуття з асортименту представлених на ринку України для подальшого використання в порівняльній оцінці та визначення значень показників якості, відібраних для досліджень базових зразків;
- розрахунок відносних та параметричних показників якості розробленої шкіри для верху взуття;
- розрахунок комплексного показника якості, що дозволило визначити рівень якості розробленої шкіри для верху взуття, аналіз отриманих результатів.

За цим методом експертам запропоновано здійснити рангову оцінку

визначених показників якості шкір з полімерним оздобленням, що є важливим для встановлення вимог до якості досліджуваної продукції.

Експертна оцінка показників якості проводилася відповідно до рекомендованих методик [46, 47].

Для визначення вагомості показників якості шкір для верху взуття та розрахунку коефіцієнту конкордації (ступеню погодженості думок експертів) використовувався метод ранжування, згідно з методикою, рекомендованою рядом вчених [45-49].

Оцінка рангів показників якості шкір для верху взуття здійснювалась за десятибальною шкалою, де 1-му балу відповідає показник, вагомість якого, на думку експерта, є найменшою, а 10-ти балам – найвагоміший показник якості. Експерти розподіляли ранги між показниками по мірі зменшення їх важливості, – цифрами в порядку їх спадання аж до останнього, найменш важливого з усіх показників, якому присвоюється ранг 1. Якщо експертом виявлено декілька рівноцінних показників за значимістю, то таким надаються однакові ранги, а їх добуток повинен бути рівним сумі місць при їх послідовному розташуванні. Отримані від усіх експертів рангові оцінки показників якості записуються у зведену таблицю. Сума рангів у кожного експерта повинна бути постійною і дорівнювати  $\sum_{i=1}^n R_{ji} = 0,5n(n + 1)$ , де  $n$  – кількість показників.

Експертним методом було визначено коефіцієнти вагомості кожного з показників якості, враховуючи, що їх сума є величиною постійною і приймається рівною одиниці, тобто коефіцієнт вагомості кожного окремого показника знаходяться в інтервалі від 0 до 1.

## Висновки до розділу 2

1. Враховуючи мету та завдання дисертаційного дослідження передбачено формування полімерно-мінерального покриття шкіри з використанням пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту, враховуючи високу дисперсність, гідрофільність, здатність до

сорбції та іонного обміну мінералу. Показано, що біфункціональна природа монтморилоніту обумовлює можливість цілеспрямованого коригування електричної неоднорідності поверхні мінералу, проведення максимального диспергування агрегатів його частинок в дисперсіях та подальше модифікування поверхні монтморилоніту для надання необхідних структурних та хімічних властивостей та отримання якісного полімерно-мінерального покриття та шкір, в цілому.

2. Обґрунтовано вибір матеріалів та аніонних барвників для модифікації монтморилоніту з метою отримання пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсії мінералу. Доведено доцільність застосування полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір для верху взуття як найбільш затребуваного матеріалу для виготовлення шкіряних виробів різного призначення для споживачів.

3. Обґрунтовано номенклатуру показників якості шкір для верху взуття для оцінювання хімічних, фізико-механічних, фізичних, гігієнічних властивостей готових шкір з полімерно-мінеральним оздобленням.

4. Обґрунтовано доцільність застосування традиційних та сучасних методів для дослідження властивостей модифікованих дисперсій монтморилоніту, полімерних композицій для оздоблення шкір та оцінювання якості готових шкір.

5. Для моделювання показників якості полімерно-мінерального покриття та оздоблених шкір використано метод симплексно-решітчастого планування з урахуванням оптимізації складу покривної композиції для оздоблення шкір.

6. Для узагальнення результатів дисертаційного дослідження передбачено розрахунок комплексного показника якості шкіри для верху взуття з полімерно-мінеральним покриттям шляхом використання експертних та розрахункових методів, методики вибору обмеженої кількості показників якості та врахування найбільш значущих показників якості шкір.



## Список використаних джерел до розділу 2

1. Odom I. Smectite clay Minerals: Properties and uses. *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1984. № 311(1517). P. 391–409.
2. Павлишин В. І., Довгий С. О. Мінералогія : підручник. Київ : КНТ, 2008. 536 с.
3. Павлишин В. І. Мінералогія : Властивості мінералів. Генезис мінералів. Прикладна мінералогія : підручник. Київ : КНТ, 2003. 528 с.
4. Low P. F. The swelling of clay. I I . Montmorillonites. *Soil Science Society of America Journal*. 1980. № 44. P. 667–676
5. Norrish K., Rausell-Colom J. A. Low-Angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Miner.* 1963. Vol. 10. P. 123–149.
6. Петрус Р., Мальований М., Сакалова Г., Бунько В. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях. *Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України* : Ч. I. 2012. С. 139–144с.
7. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 580 с
8. ТМ-7.5-4. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкур великої рогатої худоби та кінських. Київ : ПрАТ «Чинбар», 2012. 11 с.
9. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1995. 14 с. (Національний стандарт України).
10. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій. *Вісник КНУТД*. 2010. № 4. С. 256–264.
11. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Поліфункціональних матеріали для

рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій. *Вісник КНУТД*. 2011. № 1. С. 84–93.

12. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Товари і ринки*. 2020. № 2. С. 97–109.

13. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК C14C 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Винахідники Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: КНТЕУ. № 202003432; заявл. 05.06.2020. опубл. 12.10.2020. офіційний бюлетень «Промислова власність», бюл. № 19/2020.

14. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.

15. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія. Київ : Фенікс, 2013. 295 с.

16. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ВІПОЛ, 1996. 744 с.

17. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : КДУТД, 2001. 252 с.

18. Касьян Е. Є. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри : навч. посіб. Київ : Освіта України, 2019. 178 с.

19. Covington T. Tanning chemistry : The science of leather. RSC publishing, 2009. 315 p.

20. Fischer K., Schmidt M. Pitfalls and novel applications of particle sizing by dynamic light scattering. *Biomaterials*. 2016. Vol. 98. P. 79–91.

21. Kwon S. Y., Kim Y-G., Lee S. H., Moon J. H. Uncertainty Analysis of Measurements of the Size of Nanoparticles in Aqueous Solutions using Dynamic Light Scattering. *Metrologia*. 2011. Vol. 48, № 5. P. 417–425.

22. Moore D. M., Reynolds R. C. Jr. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed.; Oxford University Press : Oxford UK, 1997. 378 p.

23. Murray H. H. Clay sorbents : the mineralogy, processing and applications. *Acta Geodyn. Geomater.* 2005. Vol. 2, № 2(138). P. 131–138.
24. Куліков А. Ю., Чернишова О. С., Нікітіна Н. О. Електрофоретичні методи аналізу. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. 68 с.
25. Іваненко І. М., Донцова Т. А., Феденко Ю. М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі : підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 232 с.
26. Vujdák J. & Komadel P. Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry B.* 1997. № 101. P. 9065–9068.
27. Федорченко С. В., С. А. Курта Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. Івано-Франківськ : Прикарп. нац.ун-т ім. В. Стефаника, 2012. 146 с.
28. Скоробогатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу : підручник. Львів : Каменяр, 1993. 164 с.
29. Григорук В. І., Коротков П. А. Прикладна оптична спектроскопія : підручник. Київ : ВПЦ Київський університет, 2016. 574 с.
30. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики : навч. посібник / Д. О. Мельничук [та ін.] ; за ред. Д. О. Мельничука. Київ : Компринт, 2016. 289 с.
31. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра : навч.посіб. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
32. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : КДУТД, 1999. 427 с.
33. ISO 2589:2016. Leather. Physical and mechanical tests. Determination of thickness. 2016. 2 p.
34. ISO 11646:2014. Leather. Leather. Measurement of area. 2014. 4 p.
35. ISO 3380:2015. Leather. Physical and mechanical tests. Determination of shrinkage temperature up to 100 °C. 2015. 4 p.
36. ISO 5398-1:2018. Leather. Chemical determination of chromic oxide content. Part 1: Quantification by titration. 2018. 5 p.
37. ISO 3376:2011. Leather. Physical and mechanical tests. Determination of tensile strength and percentage extension. 2011. 5 p.

38. ISO 11640:2012. Leather. Tests for colour fastness. Colour fastness to cycles of to-and-fro rubbing. 2012. 14 p.
39. ISO 14268:2012. Leather. Physical and mechanical tests – Determination of water vapour permeability. 2012. 16 p.
40. Бондарєва О. А., Мокроусова О. Р., Касьян Е. Є. Моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2021. № 4 (299). С. 115–123.
41. Стеченко Д. М., Чмир О. С. Методика наукових досліджень : підручник. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ : Знання, 2007. 161 с.
42. Білей П., Адамовський М., Ханик Я., Довга Н., Сорока Л. Методологія наукових досліджень технологічних процесів. Львів : Видав. НУ «Львівська політехніка», 2003. 352 с.
43. Данилкович А. Г., Злотенко Б. М. Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності : підручник. Київ : КНУТД, 2017. 433 с.
44. BS EN ISO 2419:2012. Leather. Physical and mechanical tests. Sample preparation and conditioning. doi.org/10.3403/30229909.
45. Єріна А. М. Статистичне моделювання та прогнозування : навч. посіб. Київ : КНЕУ, 2001. 170 с.
46. Омельченко Н. В., Губа Л. М. Розробка програми для визначення комплексного показника якості товарів. *Товарознавство та інновації*. 2009. № 1. С. 2–7.
47. Костюк В. О. Прикладна статистика : навч. посіб. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. 191 с.
48. Салухіна Н. Г., Язвінська О. М. Стандартизація та сертифікація товарів і послуг : підручник. Київ : Центр навч. літ., 2019. 426 с.
49. Ціж Б. Р., Байцар Р. І. Основи кваліметрії. Львів : ФОП Корпан Б. І., 2008. 110 с.

## РОЗДІЛ 3

### РОЗРОБКА ПІГМЕНТНОГО КОНЦЕНТРАТУ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ПОКРИВНОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР

#### 3.1 Постадійна модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками аніонної та катіонної природи

Широке застосування монтморилоніту забезпечується унікальною кристалічною структурою мінералу та наявністю на його поверхні йонообмінних катіонів, як зазначено у *n-розділі 2.1*.

Для проведення цілеспрямованої модифікації монтморилоніту важливим є розуміння ймовірних перетворень його структури.

Для прогнозування необхідних ефектів зміни властивостей монтморилоніту в результаті модифікації слід враховувати, що між сусідніми структурними елементами існує особливий Ван-дер-Ваальсовий зв'язок, який легко порушується при входженні в міжпакетний простір полярних молекул, викликаючи значне «набухання» решітки аж до повного розриву окремих пакетів. Тобто при модифікації монтморилоніту молекули полярних рідин можуть вільно проникають в міжпакетний простір монтморилоніту, розсовувати їх і збільшують відстань між пакетами. Як результат, частинки монтморилоніту у воді можуть самовільного диспергуватись, їх число в одиниці об'єму суттєво збільшується, також збільшується кількість безпосередніх контактів для подальших взаємодій. При цьому також утворюються міцні просторові коагуляційні структури при малій концентрації дисперсної фази.

Для забезпечення таких ефектів доцільним є застосування солей натрію, що детально висвітлено в роботах [1-3]. Показано, що обробка водних дисперсій нативного монтморилоніту карбонатом або пірофосфатом натрію забезпечує максимальне диспергування агрегатів мінералу шляхом

проникнення в міжструктурний простір пакетів алюмосилікату, розсунення їх та відокремлення.

Проявом таких перетворень повинна бути зміна числа та розміру частинок монтморилоніту в об'ємі, що є важливою умовою для створення потенційних пігментних концентратів для оздоблення шкір. При такій умові розмір частинок пігменту не повинен бути більший за товщину покриття, що формується на лицьовій поверхні шкіри.

Аналіз досліджень розподілу частинок дисперсії монтморилоніту за інтенсивністю, числом та в об'ємі після обробки карбонатом та пірофосфатом натрію представлено на рис. 3.1. Водна дисперсія монтморилоніту концентрацією твердої фази у воді 100 г/л (рис. 3.1. а) характеризується моноmodalним розподіленням агрегатів мінералу розміром, інтенсивністю та в об'ємі. В дисперсії нативного монтморилоніту присутні переважно агрегати розміром 1678 нм, 2265,8 нм та 3059,5 нм. Об'єм дисперсного середовища на 40 % заповнений агрегатами з розміром 2265,8 нм, а число частинок в даному об'ємі становим 60 % від загальної кількості в дисперсії. В водній дисперсії монтморилоніту присутні агрегати з найменшими розміром 1242,7 нм, а найбільший розмір агрегатів становить – 4131,3 нм.

В результаті додавання до водної дисперсії монтморилоніту карбонату натрію в кількості 6,0 % ( рис. 3.1. б) або 10,0 % ( рис. 3.1. в) пірофосфату натрію від маси сухого мінералу встановлено суттєві зміни у розподілі частинок монтморилоніту. Після обробки монтморилоніту карбонатом натрію виявлено найбільшу кількість частинок мінералу розмірами в межах 34,6-93,2 нм, що свідчить про диспергування агрегатів монтморилоніту на окремі частинки меншого розміру. Також виявлено, що в об'ємі збільшується кількість мінеральних частинок розмірами в межах 153,0-1826,9 нм, що вказує на поліmodalний характер дисперсії монтморилоніту після обробки карбонатом натрію.

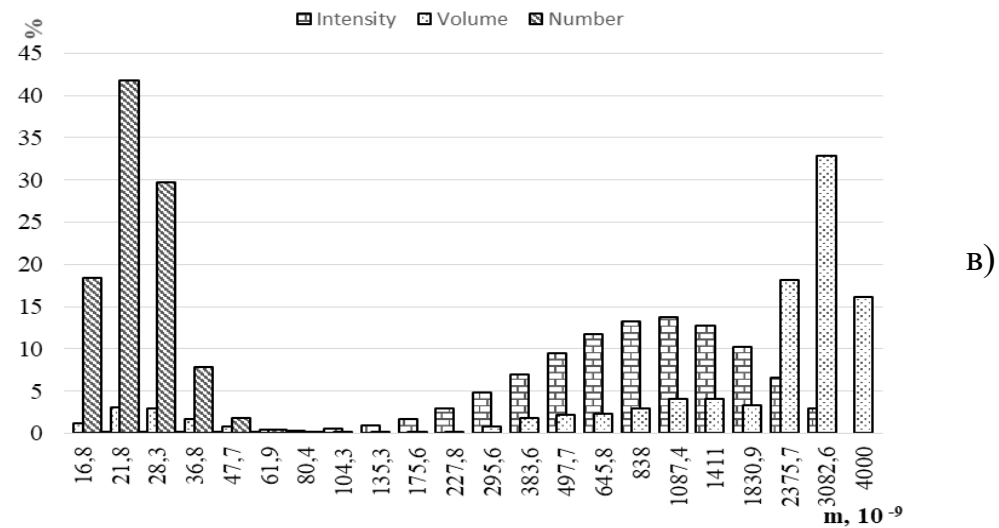
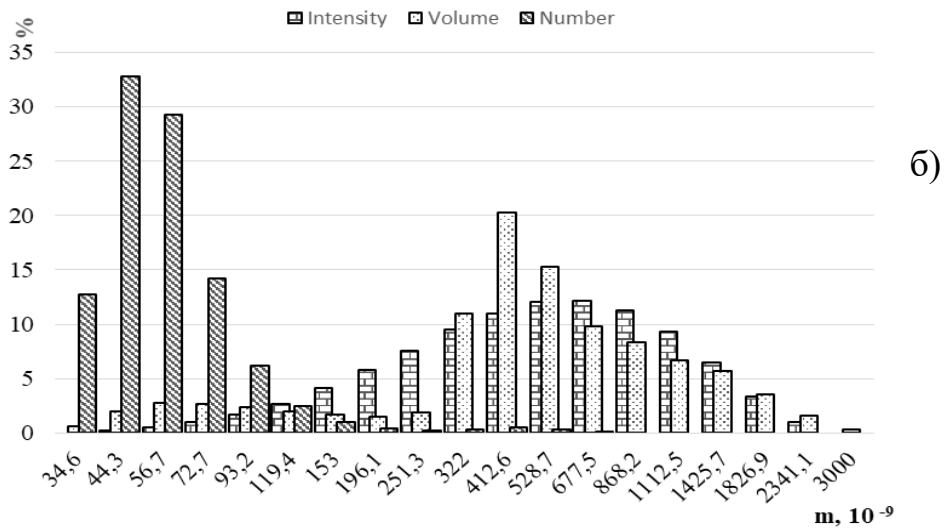
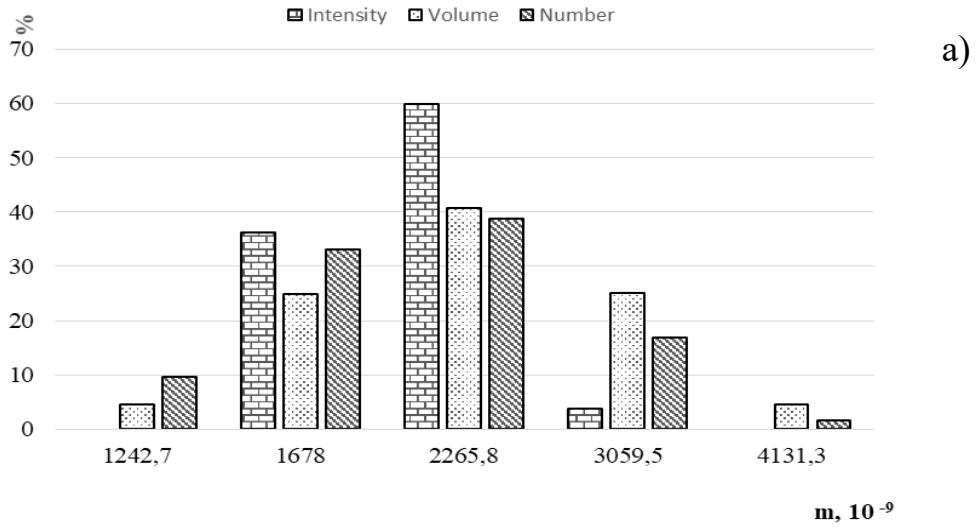


Рис. 3.1 Розподіл частинок монтморилоніту у водній дисперсії нативного монтморилоніту (а), модифікованого карбонатом натрію (б) та пірофосфатом натрію (в)

Після обробки водної дисперсії монтморилоніту пірофосфатом натрію (рис. 3.1 в) виявлено більший рівень диспергування агрегатів монтморилоніту до частинок розміром 16,8-28,3 нм, однак значну частину об'єму заповнюють частинки більш крупного розміру 2375,7-2082,6 нм. Виявлений ефект можливий через природу пірофосфату натрію. Обробка монтморилоніту пірофосфатом натрію, який містить чотирьохзарядні фосфат-аніони з максимальною здатністю до адсорбції, забезпечує найбільш ефективне диспергування агрегатів мінеральної дисперсії у водному середовищі та сприяє отриманню пептизованої дисперсії мінералу [4]. Достатньо ймовірно, що нанорозмірні частинки для стабілізації у водних дисперсіях схильні до коагуляції та злипання. Враховуючи ідею створення пігментних концентратів на основі монтморилоніту, доцільним є отримання дисперсій без ефектів коагуляції або пептизації.

Зазначений аналіз вказує на доцільність проведення першого етапу модифікації монтморилоніту карбонатом натрію та отримання натрій-модифікованої дисперсії (ММТ- $\text{Na}^+$ ). При цьому у даній дисперсії присутні частинки нанорозмірного рівня зі значним числом контактів для подальшої цілеспрямованої модифікації гідроксохромовими комплексами та отримання катіонної форми монтморилоніту, як основи для створення забарвлених дисперсій монтморилоніту та, в подальшому, пігментних концентратів.

В основі отримання забарвлених дисперсій монтморилоніту та пігментних концентратів покладена ідея адсорбції аніонних барвників на поверхні частинок модифікованого монтморилоніту катіонної форми. Для забезпечення високого рівня адсорбції барвників на поверхні мінералу важливо досягти максимального значення позитивного заряду останнього, тобто здійснити катіонування поверхні частинок монтморилоніту або «перезарядку». Як зазначено в роботі [5] максимальний ефект перезарядки поверхні частинок мінералу можна досягнути шляхом надеквівалентної адсорбції гідроксокомплексів багатозарядних металів ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) [6, 7].



Сполуки Cr (III) традиційно застосовуються у шкіряній практиці як дубителі. Вони мають максимально розвинену схильність до гідролізу та комплексоутворення з виникненням реакційно-здатних поліядерних позитивно заряджених гідроксокомплексів, тому здатні забезпечити в певному інтервалі рН 3,9-6,9 отримання стійких катіонних форм монтморилоніту.

Для отримання катіонної форми монтморилоніту доведена [5] доцільність використання основного сульфату хрому (III) з витратою 10-12 % від маси мінералу та рівнем рН отриманої дисперсії 4,5-5,4, що є важливою умовою для досягнення максимального рівня подальшої адсорбції аніонного барвника. В результаті послідовної обробки водної дисперсії монтморилоніту карбонатом натрію та основним сульфатом хрому (III) було отримано хром-модифіковану дисперсію монтморилоніту (ММТ–Cr<sup>3+</sup>).

Модифікація монтморилоніту основним сульфатом хрому (III) супроводжується змінами хімії поверхні мінералу та структури [8-10].

Відповідно до отриманих дифрактограм (додаток Б (рис. Б1)) встановлено зміни структури мінералу після заміщення нативних іонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> нативного монтморилоніту на катіони Na<sup>+</sup> та Cr<sup>3+</sup> після послідовної обробки карбонатом натрію та основним сульфатом хрому (III). Враховуючи, що величина міжплощинної відстані визначається як різниця між значенням d<sub>001</sub> і товщиною елементарного пакету монтморилоніту 9,6 Å (підрозділ 2.1) [11], встановлено (табл 3.1) для нативного монтморилоніту рівень цього показника – 14,8 Å.

Таблиця 3.1

### Показники структурних змін монтморилоніту

Показник	Форма монтморилоніту		
	нативний	ММТ–Na <sup>+</sup>	ММТ–Cr <sup>3+</sup>
Величина базальної міжплощинної відстані d <sub>001</sub> для нативного ММТ, Å	14,8	12,8	14,4
Адсорбційна (питома) поверхні монтморилоніту, м <sup>2</sup> /г	60	160	280

Заміщення обмінних катіонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> нативного монтморилоніту на катіони Na<sup>+</sup> в модифікованому монтморилоніті призводить до зміщення

базального рефлексу до більших  $2\theta^\circ$ -кутів (рис. Б1 (додаток Б) та зменшення  $d_{001}$  до 12,8 Å (табл. 3.1.). Трансформація ММТ- $\text{Na}^+$  в форму ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  супроводжується зміщенням базального рефлексу в бік менших  $2\theta^\circ$ -кутів та наступним зростанням величини  $d_{001}$  до 14,4 Å. При цьому зміна дифракційної картини викликана різним розміщенням комплексів хрому (III) в міжшаровому просторі монтморилоніту. Це вказує на структурні зміни мінералу та додатково підтверджено збільшенням питомої поверхні монтморилоніту (табл. 3.1) з 60 до 280  $\text{m}^2/\text{г}$  [8, 9]. Зростання хімічної спорідненості та розширення міжпакетного простору є передумовою до ефективного модифікування поверхні монтморилоніту аніонними барвниками.

Дослідження хімії поверхні модифікованого ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  виявило, що в інтервалі рН 4,3-6,2 поверхня частинок мінералу набуває максимального позитивного заряду (рис. 3.2). Підвищення рівня рН вище 7,0 сприяє поверненню аніонного заряду поверхні частинок мінералу, що пов'язано з руйнуванням комплексу хрому (III), що підтверджено довідниковими даними [12].

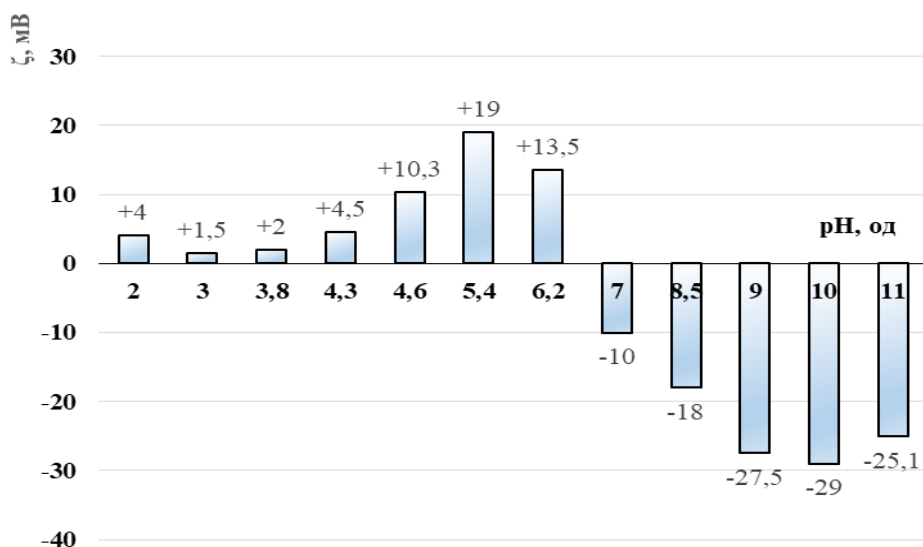


Рис. 3.2 Вплив рН на рівень ζ-потенціалу монтморилоніту ММТ- $\text{Cr}^{3+}$

Ефективність подальшої абсорбції аніонних барвників на поверхні ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  визначається якістю обраних барвників. Для оцінки якості обраних барвників визначено їх розчинність у воді, однорідність, кислото- та лугостійкість, стійкість до дії жорсткої води, глибину профарбовування барвником.

Для роботи з дослідними барвниками – аніонний темно-зелений (барвник № 1), аніонний чорний (барвник № 2), аніонний темно-коричневий (барвник № 3), аніонний жовтий (барвник № 4), аніонний синій (барвник № 5), барвалан синьо-чорний (барвник № 6), барвалан яскраво-червоний (барвник № 7), інформація про які представлена в *підрозділі 2.1*, передбачалось встановлення групи, до якої відносяться обрані барвники.

Проведено експрес дослідження шляхом додавання до розчинів барвників з концентрацією 1 % суміш з таніну, ацетату натрію та води у співвідношенні 1:1:1. В результаті тестування виявлено відсутність випадіння осаду, що свідчить про аніонну групу барвників [14].

За результатами досліджень класу барвників виявлено, що всі 7 дослідних барвників (*підрозділ 2.1*) віднесено до групи аніонних. Барвники № 1, 2, 3, є прямими, що встановлено за здатністю зафарбовувати овечу вовну у нейтральному середовищі. Барвники № 6 та 7, так звані «Барвалани», які у своїй структурі містять комплексні сполуки хром, відповідно до їх структурної формули, віднесено до металовмісних азобарвників складу 1:2 (на один атом металу припадає дві молекули моноазобарвника). Барвники такого складу відрізняються насиченістю кольору, який вони надають матеріалам при фарбуванні в нейтральному та слабнокислому середовищах. За низьких значень рН фарбувального розчину згадані барвники не стійкі і випадають в осад, що і доведено в дослідженні у кислому середовищі. Барвники жовтого та синього кольорів (№ 4 та 5) віднесено до класу кислотних.

Шляхом розпилювання сухого барвника на фільтрувальний лабораторний папір визначено однорідність складу дослідних барвників. Виявлено, що дослідні барвники № 2-4 не є однорідними:

№ 2 – аніонний чорний має яскраво виражений зелений відтінок;

№ 3 – аніонний темно-коричневий – не яскравий червоний;

№4 – аніонний жовтий Ч – не яскравий червоний, що і заявлено виробником.

Враховуючи той факт, що використання барвників при фарбуванні шкір супроводжується додаванням різних компонентів та зміною рН робочих

розчинів, при чому синтетичні барвники можуть бути не стійкими до лужних матеріалів або кислот, визначено кислотостійкість та лугостійкість розчинів барвників. За результатами дослідження виявлено, що максимальну стійкість в 5 балів мають барвники № 4 та 5. Для барвників № 1, 2, 6, 7 за помутнінням розчину у другій пробірці і наявному значному осаду у третій стійкість до дії жорсткої води оцінено у 2 бали. Стійкість до дії жорсткої води для барвника № 3 оцінено в 1 бал, через наявний значний осад в обох пробірках з жорсткою водою.

За методом планарної паперової хроматографії оцінено глибину профарбовування барвниками. Проведені дослідження виявили, що барвники № 4 та 5 характеризуються глибоким профарбовуванням; № 6 та 7 – поверхневим; № 1-3 – середнім. Результати тільки підтверджують зроблені раніше висновки: барвники № 4 та 5 кислотні діазобарвники, не схильні до агрегації у значному інтервалі рН, стійкі до дії жорсткої води; № 6 та 7 – металовмісні барвники суто поверхневого профарбовування, не стійкі у кислому середовищі, однорідні; триазобарвники № 1, 2, 3 належать до класу прямих, схильних до агрегації, не стійких до жорсткої води, з середньою глибиною профарбовування.

Зважаючи на те, що потенційний пігмент буде складатись з мінеральної та органічної складової, необхідно забезпечити максимальну фіксацію органічного барвника на поверхні ММТ–Cr<sup>3+</sup>. Наявність у пігменті незв'язаного барвника потребуватиме застосування додаткових зв'язувальних компонентів при приготуванні покривної фарби для оздоблювання шкіри або негативно проявиться через міграцію барвника на поверхню покривної плівки з подальшим забрудненням її. При цьому важливою умовою є досягнення високої покривної здатності пігментів без розшарування в складі покривної композиції для оздоблювання шкіри.

Для цього визначено ефективність адсорбції аніонних барвників різного хімічного складу на частинках ММТ–Cr<sup>3+</sup> з використанням рідинної розподільної (радіальною) хроматографії [15]. Для досліджень ефективності адсорбції аніонних барвників на поверхні модифікованого монтморилоніту до

дисперсії мінералу при постійному перемішуванні впродовж 60-90 хвилин за кімнатної температури додавали розчин барвника концентрацією 40 г/л. Витрати дослідних барвників при цьому варіювали від 25 до 100 % від маси сухого мінералу. Згідно цього методу, якщо сорбція барвника є неповною, на фільтрі спостерігаємо концентрично розташовані кільця барвника. Результати дослідження представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

**Залежність наявності забарвлення концентричного кільця при радіальній хроматографії від витрат барвника**

№	Барвник	Витрати барвника, % від маси абсолютно сухого мінералу			
		25	50	75	100
1	Аніонний темно-зелений	-	-	-	+
2	Аніонний чорний	-	-	-	+
3	Аніонний темно-коричневий	-	-	+	+
4	Аніонний жовтий	+	+	+	+
5	Аніонний синій	-	-	+	+
6	Барвалан синьо-чорний	+	+	+	+
7	Барвалан яскраво-червоний	+	+	+	+

«+» – поява забарвленого кільця навколо проби модифікованого монтморилоніту

«-» – відсутність забарвлення паперу навколо проби модифікованого монтморилоніту

Під час досліджень враховано, що фільтри, які використано для оцінки ефективності адсорбції, є гідрофільними, і, відповідно, за умови використання води як рухомої фази спеціального зволоження не потребують.

Візуально встановлено низький рівень адсорбції таких барвників: барвалан яскраво-червоний, барвалан синьо-чорний та аніонний жовтий. Про це свідчить відсутність забарвлення монтморилоніту в колір барвника після її відокремлення від дисперсійного середовища. Навіть при дозування 25 % аніонних барвників від маси мінералу не відбувалось забарвлення твердої фази в колір барвника. Однак в результаті використання барвників аніонного темно-зеленого та аніонного чорного відбувалось повне забарвлення дисперсної фази в колір барвника, що свідчить про здатність адсорбуватись на поверхні монтморилоніту часток барвника та взаємодіяти між собою в більшій мірі.

Тільки при дозування 100 % барвника від маси мінералу відбувалось незначне зафарбовування дифузійного кільця під час проведення паперової хроматографії, що свідчить про максимальний рівень абсорбції барвника.

Загалом, найбільшу спорідненість до модифікованої дисперсії ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  виявили барвники аніонний темно-зелений (барвник № 1) та чорний (барвник № 2). Сорбція барвників складає 100 % маси сухого мінералу. Барвники за попередніми дослідженнями є *прямими*, мають велику молекулярну масу і, що важливо, *лінійну* структуру. І хоча наявність групи  $-\text{NH}-$  ослаблює систему спряжених зв'язків в молекулах барвника, він має достатньо довгий ланцюг спряжених зв'язків, який іде від одного ауксохрому до іншого. Позитивному ефекту спряження в молекулах барвників сприяє і наявність замісників  $-\text{NH}_2$  та  $-\text{OH}$ . Сильна поляризація молекул та їх компланарна будова забезпечує молекулі барвника фіксацію у міжшаровому просторі ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  за рахунок йонної та координаційної взаємодії. Про утворення координаційного зв'язку опосередковано говорить і відсутність зеленого відтінку чорного барвника на пігменті. До того ж, якщо бензольні та нафталінові ядра молекули барвників розташовуються в одній площині, то на високорозвиненій поверхні монтморилоніту, барвник може додатково утримуватись силами міжмолекулярної взаємодії. Зважаючи на велику молекулярну масу барвників, можливе також виникнення зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Меншу сорбцію аніонного темно-коричневого барвника (№ 3) у порівнянні з барвниками № 1 та № 2 можна пояснити меншою молекулярною масою, відсутністю компланарної будови, відсутністю груп  $-\text{NH}_2$ , наявністю в структурі двох замісників ( $-\text{NO}_2$ ) з негативним ефектом спряження, розташованих на протилежних кінцях молекули.

Сорбція дисперсією ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  барваланів (барвники № 6 та № 7) відсутня. Дисперсія монтморилоніту ледь забарвилась у колір барвника. Отримані результати можна пояснити природою згаданих барвників, які мають слабокислий характер і для яких робочим діапазоном рН є 5,5-6,0. Рівень рН дисперсії ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  становить 4,5-4,7, а за такого рН металовмісні барвники

складу 1:2 випадають в осад, не зв'язуючись з матеріалом. Наявність двох сульфогруп в молекулах барвників могла привести до комплексоутворення з хромом, введеним у монтморилоніт при модифікації. Але не в цьому конкретному випадку. Атом хрому в молекулі барвника вже зв'язаний з двома молекулами азобарвника координаційним зв'язком, а тому барвник може утримуватись матеріалом шляхом міжмолекулярної взаємодії або йонного зв'язку між барвником та основними групами матеріалу. А зважаючи на просторово складну структуру барваланів, доступ їх активних груп до міжшарового простору дисперсії монтморилоніту обмежено.

Як видно з отриманих результатів аніонний жовтий (барвник № 4) не виявив спорідненості до дисперсії ММТ–Cr<sup>3+</sup> на відміну від аніонного синього (№ 5), для якого сорбція складає до 75 % маси сухого мінералу. Барвники є класичними представниками кислотних діазобарвників з двома сульфогрупами у молекулі та доволі низькою молекулярною масою. В структурі синього барвника присутня група, що ослаблює систему спряжених зв'язків (–NH–), але при цьому наявні похідні нафталіну, а сама структура барвника є лінійною. Все перелічене пояснює адсорбцію барвника № 6 дисперсії ММТ–Cr<sup>3+</sup>. Відсутність сорбції жовтого барвника можна пояснити його структурою. Дві сульфогрупи, кожна з яких розташована в орто-положенні до азогрупи, різко підвищують розчинність барвника і його здатність до утворення водневих зв'язків. За рахунок цього такі барвники для фіксації матеріалом потребують різкого зниження рівня рН в системі до значення 3,0-3,5. Зважаючи на те, що рН дисперсії ММТ–Cr<sup>3+</sup> становить 4,5-4,7, зв'язування барвника відсутнє.

Отже, ключовим аспектом забезпечення ефективної і повної адсорбції аніонного барвника на поверхні дисперсії ММТ–Cr<sup>3+</sup> є:

- наявність достатньо довгого ланцюга спряжених зв'язків у поляризованій молекулі барвника;
- лінійна та компланарна структура барвника;
- наявність у структурі замісників для позитивного ефекту спряження в молекулах барвників;

– наявність у барвників активних груп, здатних до утворення координаційного зв'язку зі сполуками хрому, введеного в дисперсію монтморилоніту з метою катіонування.

В цілому, встановлено, що барвники аніонний темно-зелений, аніонний чорний та аніонний синій здатні осаджуватись й адсорбуватись на поверхні монтморилоніту при витратах 100 % від маси абсолютно сухого мінералу, тобто при співвідношенні «монтморилоніт : барвник» як 1 : 1, що буде враховано при отриманні пігментних концентратів для полімерно-мінерального покриття шкір.

### 3.2 Поверхневі зміни монтморилоніту в результаті адсорбційного щеплення аніонних барвників

Кількісна оцінка адсорбції барвників аніонного чорного, аніонного синього та аніонного темно-зеленого згідно встановлених найвищих рівнів сорбційної активності до ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  (табл. 3.2) [16-18] представлена ізотермами адсорбції барвників на поверхні модифікованого монтморилоніту (рис. 3.3).

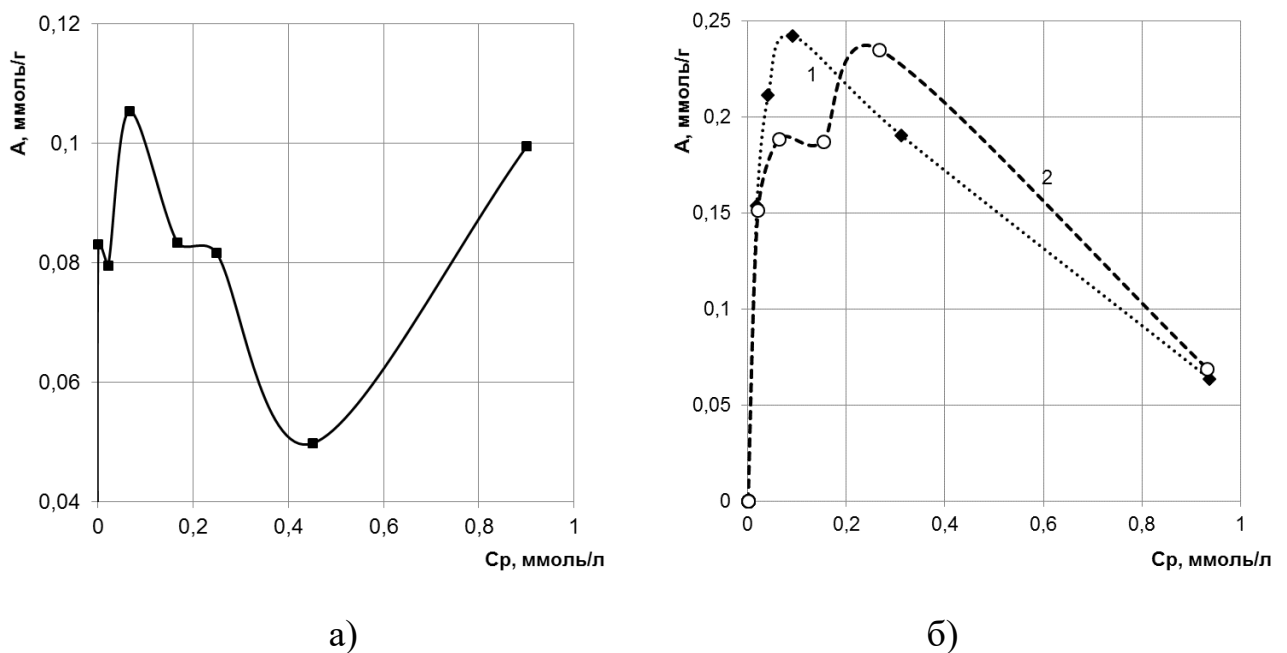


Рис. 3.3 Ізотерма адсорбції на ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  барвників аніонного чорного (а), аніонного темно-зеленого (б, крива 1) та аніонного синього (б, крива 2)



Слід відмітити, що характер адсорбції для всіх барвників відповідає кривій Ленгмюра. На початку криві характеризуються стрімким зростанням, відбувається адсорбція молекул барвника на поверхні частинок монтморилоніту за рахунок електростатичної взаємодії катіону хрому з аніоном барвника. Далі досягається пік кривої, відбувається насичення поверхні мінералу молекулами барвника та нейтралізація заряду поверхні монтморилоніту. Завершується взаємодія монтморилонітом полімолекулярною адсорбцією барвника за рахунок Вандер-Ваальсових сил [16-18].

Порівняння ізотерм адсорбції різних барвників (рис. 3.3) вказує на максимальну адсорбцію у випадку застосування аніонного темно-зеленого (крива 1, рис. 3.3 б). Незважаючи на те, що адсорбція всіх барвників зростає, найменший максимум адсорбції спостерігається для аніонного чорного барвника (рис. 3.3 а). Це пояснюється більш раннім міцелоутворенням в розчинах аніонного чорного. Саме стеричними ускладненнями пояснюється факт більш низького рівня адсорбції барвників з міцелярних розчинів, ніж з молекулярних. Але підвищення концентрації аніонного чорного вище 0,4 ммоль/г викликає стрімку полімолекулярну адсорбцію, що є позитивним при отриманні пігменту [16-18].

Підвищення концентрації барвників аніонного синього та аніонного темно-зеленого (рис. 3.3 б) викликає в подальшому зниження рівня адсорбції барвника, що може бути обумовлено переважаючим міцелоутворенням.

Слід зазначити, що для всіх обраних аніонних барвників візуально було встановлено отримання забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту (ММТ-AD) насиченого, інтенсивного кольору, особливо в разі використання барвника аніонного чорного (ММТч).

Для виявлення оптимальних умов отримання забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту як основи пігментних концентратів було досліджено вплив рН середовища на ефективність сорбції поверхнею модифікованого монтморилоніту аніонних барвників [16-18]. Представлені дані (рис. 3.4) свідчать, що максимальна адсорбція відбувається в межах рН 5–6,5, що узгоджується із даними рис. 3.2.

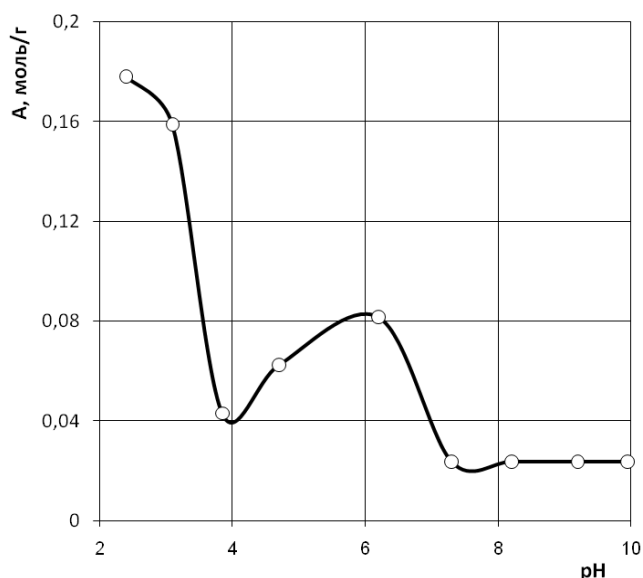


Рис. 3.4 Вплив pH середовища на рівень адсорбції аніонного чорного на ММТ-Cr<sup>3+</sup>

Високий рівень адсорбції аніонного чорного в межах pH 2,0-4,0 пояснюється пригніченням дисоціації кислотних функціональних SO<sub>3</sub>H-груп на поверхні ММТ-Cr<sup>3+</sup>, різким зменшенням розчинності та осадженням барвника. Зменшення адсорбції та вихід її на плато при зсуві pH ≥ 7 у більш лужну зону пов'язано з перетворенням складу комплексів хрому (III) та перезарядкою поверхні монтморилоніту з катіонної форми на аніонну, що вказує на зміну знаку заряду поверхні з позитивного на негативний.

З позитивного слід відмітити, що адсорбція аніонного чорного на поверхні катіонної форми монтморилоніту є стійкою в межах pH 3-10, при цьому не було виявлено десорбції барвника.

Виявлені закономірності, враховуючи роботи [16-18], підтверджують ефективність отримання пігментних концентратів чорного та зеленого кольорів (ПКч та ПКз) для оздоблення шкір у вигляді забарвлених дисперсій ММТч та ММТз, які характеризуються інтенсивністю та стійкістю забарвлення в широку спектрі pH, що є позитивним у прогнозуванні показників якості покривних фарб для оздоблення шкір в разі використання плівкоутворювачів з вузьким pH-інтервалом стійкості. Зазначене вказує на високу спорідненість до плівкоутворювачів та відсутність коагуляції в покривних композиціях.

Механізм отримання забарвлених дисперсій монтморилоніту як основи ПК для оздоблення шкіри шляхом послідовної модифікації монтморилоніту карбонатом натрію, основним сульфатом хрому та анінними барвниками представлено схемою (рис. 3.5).

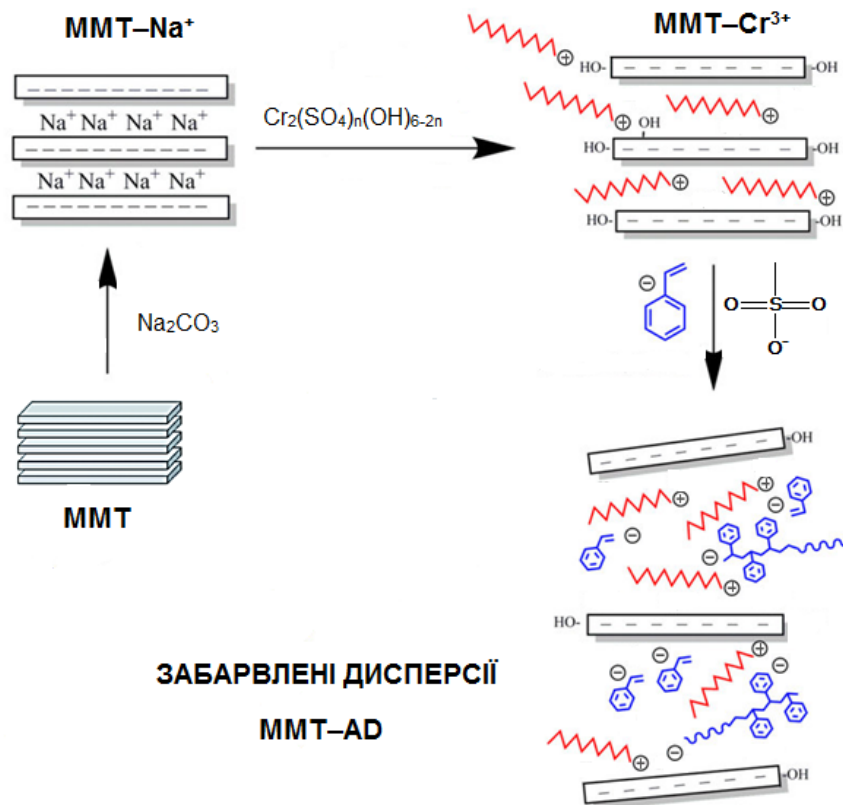


Рис. 3.5 Механізм взаємодій модифікаторів з монтморилонітом

Згідно запропонованої схеми, нативний монтморилоніт піддають обробці солями натрію для диспергування агрегатів та розширення відстані між алюмосилікатними шарами, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом та величинами базальної міжплощинної відстані ММТ. Подальша обробка ММТ- $\text{Na}^+$  гідросокомплексами хрому призводить до формування ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  з турбостратною високорозвиненою структурою, що супроводжується розклинюванням крайових ділянок алюмосилікатних шарів ММТ та підвищенням адсорбційна поверхні монтморилоніту до рівня  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ . При цьому, шари монтморилоніту мають катіонний заряд поверхні на рівні  $+4,5-13,5 \text{ мВ}$  в межах рН  $4,3-6,2$ . Максимального значення  $+19,0 \text{ мВ}$  рівень катіонного заряду поверхні ММТ- $\text{Cr}^{3+}$  досягає при рН  $5,4$ . В подальшому відбувається ефективно

адсорбційне щеплення аніонних барвників на поверхні високорозвиненого ММТ–AD як основи пігментних концентратів.

В цілому, результати досліджень структурних та електроповерхневих змін монтморилоніту вказують на доцільність модифікацій мінералу послідовною обробкою різнофункціональним речовинами для отримання пігментних концентратів на мінеральній основі для покривних композицій і оздоблювального фарбування шкір.

### **3.3 Закономірності хімічних взаємодій модифікованого монтморилоніту з аніонними барвниками**

Характер і ефективність хімічних взаємодії між функціональними групами аніонних барвників та активними центрами модифікованого монтморилоніту оцінено за зміною інтенсивності оптичних густин відповідних характеристичних смуг поглинання. Інтерпретацію смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних речовин і продуктів їх взаємодії виконували у відповідності з частотами коливань характеристичних груп атомів, представлених у табл. 3.3 і 3.4. Характеристичні смуги поглинання аніонного темно-зеленого та чорного, ММТ–Cr<sup>3+</sup> та отриманих ПКз та ПКч, представлені рис.В.1 та В.2 (Додаток В).

Спектроскопічні дослідження ММТ–Cr<sup>3+</sup> виявили наступні характеристичні смуги поглинання з урахуванням того, що молекули досліджуваного силікату містять гідроксильні групи, групи оксиду кремнію та хромовий комплекс (табл. 3.3, 3.4, рис В.1 (Додаток В) [19, 20].

Інтерпретацію смуг, характерних для силікатів, необхідно проводити шляхом виділення характеристичних смуг, пов'язаних з коливаннями групи Si–O, яка лежить в області 1034 см<sup>-1</sup> та 798-779 см<sup>-1</sup>.

У високочастотній області спектру спостерігається чітка інтенсивна смуга 3600-3300 см<sup>-1</sup>, піки (3622 і 3368) см<sup>-1</sup>, що свідчить про наявність валентних коливань групи ОН. Слабка смуга з частотою коливання 1629 см<sup>-1</sup> ймовірно характеризує деформаційні коливання Н-О-Н груп. Хромовому комплексу

відповідають смуги поглинання в низькочастотній області в інтервалі 525-425  $\text{cm}^{-1}$ , що можуть накладатися на коливання смуг різних мінералів.

Таблиця 3.3

**Характеристика смуг поглинання ІЧ-спектрів аніонного зеленого та модифікованого монтморилоніту**

Група	Смуга, $\text{cm}^{-1}$		
	Аніонний темно-зелений	ММТ- $\text{Cr}^{3+}$	ПКЗ
ОНвал.	3732	-	-
ОНвал, NH	3637	3622	3621
NH <sub>2</sub> , NH вал. ОН вал., ОН зв'язана	3313	3368	3401
C=C аром. C-H вал.	3058, 2991	-	-
C-H вал., ОН кристал	2952, 2919, 2868,	2918, 2848	2925, 2852
H-O-H деф.	-	1629	-
C=C аром., NO <sub>2</sub> ас., C-N=N-C	1622, 1595	-	1602
C=C аром., NH <sub>2</sub> деф.	1573	-	1575, 1510
C=C аром	1484	-	1486
C=C аром, C=N	1459, 1434	-	1420
NO <sub>2</sub> вал., сим.	1327	-	1330
-SO <sub>2</sub> - вал.	1281	-	1284
ОН, R-SO <sub>3</sub> H	1231, 1209	-	1171
-SO <sub>2</sub> -N, C-NO <sub>2</sub> , ONO <sub>2</sub>	1143, 1102	-	1143, 1104
Si-O, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	1034	1045
ОН, -SO <sub>3</sub> -H вал.	1046	-	1045
C-H, деф	1021	-	-
C-H, деф	904, 889	-	916, 861
ОН, C-N=N-C,	904	916	916
O-NH <sub>2</sub>	850	-	916, 861
(Si-O) <sub>4</sub> , CH аром.	-	798, 779	799, 780
CH аром.	768, 718	-	-
(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	-	694	694
ОН, O-NO <sub>2</sub> деф, монозам. бенз. кільце	665, 640, 555, 528	-	694, 668, 642
(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	-	523, 468, 425	526, 469, 427

В ІЧ-спектрах азобарвників аніонного чорного та аніонного темно-зеленого проявляються смуги ініційовані коливаннями бензольних кілець, азогруп, сульфогруп, нітрогруп, аміногруп та гідроксильних груп (табл. 3.3, 3.4).

**Характеристика смуг поглинання ІЧ- спектрів аніонного чорного та модифікованого монтморилоніту**

Група	Смуга, см <sup>-1</sup>		
	Аніонний чорний	ММТ–Cr <sup>3+</sup>	ПКч
ОНвал.	3732	3622	-
ОНвал, NH	3434	-	3435
NH <sub>2</sub> , NH вал. ОН вал., ОН зв'язана	3344, 3203	3368	3339, 3202
C=C аром. C-H вал.	2923,	2918,	2924,
C-H вал., ОН кристал	2855	2848	2842
H-O-H деф.	-	1629	1629
C=C аром., NO <sub>2</sub> ас., C-N=N-C	-	-	1629, 1608
C=C аром., NH <sub>2</sub> деф.	1599	-	1563,1509
C=C аром	1491	-	1494, 1460
C=C аром, C=N	1416	-	1413
NO <sub>2</sub> вал., сим.	1328	-	1332
-SO <sub>2</sub> - вал.	1281	-	1261
ОН, R-SO <sub>3</sub> H	1212	-	1218
-SO <sub>2</sub> -N, ОН, C-NO <sub>2</sub> , O-NO <sub>2</sub>	1175,1138	-	1171, 1142
O-SO <sub>2</sub>	-	-	1105
-SO <sub>2</sub> -N	1099	-	1091
Si-O, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	1034	-
-SO <sub>3</sub> -H вал.	1044	-	1042
C-H, деф	1013	-	1021
ОН, C-N=N-C,	908	916	914
O-NH <sub>2</sub>	837	-	841, 801
CH аром.	710	-	737, 721, 693
(Si-O) <sub>4</sub>	-	798, 779	790, 796
(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>3+</sup>	-	694	692
O-NH <sub>2</sub> , O-NO <sub>2</sub> деф, монозам. бенз. кільце	663,638, 592, 565, 529	-	663, 593, 564, 524
(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>3+</sup>	-	523, 468, 425	524, 468, 425

Так, валентні коливання C=C ароматичних кілець (аніонного темно-зеленого), головним чином, проявляються при частотах 1595 см<sup>-1</sup> і 1622 см<sup>-1</sup>. Смуга близько 1600 см<sup>-1</sup>, як правило, більш інтенсивна, ніж 1500 см<sup>-1</sup>. Заміщені ароматичні групи проявляються при 3058 см<sup>-1</sup> (валентні коливання C-H).

Нижче 900 см<sup>-1</sup> спостерігаються декілька смуг неплоских деформаційних коливань ланок C-H бензольних кілець (768-718 см<sup>-1</sup>). В областях 1459 см<sup>-1</sup> та

1434  $\text{cm}^{-1}$  проявляються зв'язки  $\text{C}=\text{C}$  ароматичного ланцюга та коливання орто- та пара- заміщеного бензольного кільця.

Коливання сульфогрупи  $-\text{SO}_3\text{H}$  проявляються при 1046  $\text{cm}^{-1}$  (сильні симетричні валентні коливання  $\text{SO}_2$ ) та смугою 1209-1231  $\text{cm}^{-1}$  (сильні асиметричні валентні коливання  $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Смути 1102, 1143  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням зв'язку  $\text{NH}-\text{SO}_2$ .

Що стосується азогрупи  $-\text{N}=\text{N}-$ , то вона має проявляти коливання при довжині хвиль близько 1630-1575  $\text{cm}^{-1}$ . Однак, у випадку несполучених систем ця група має слабкі коливання, а в симетричних структурах може навіть зовсім не проявлятися. Оскільки в спектрах барвників у вказаній області розташовані коливання бензольного кільця, то це ускладнює розпізнавання азогруп. У барвнику можна виділити смуги 3732, 3637, 3413  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливання  $\text{OH}$  та  $\text{NH}$ ), широку інтенсивну смугу 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  (валентні асоційовані  $\text{OH}$  та валентні  $\text{NH}$ ). Коливання близько 1209  $\text{cm}^{-1}$  та 1046  $\text{cm}^{-1}$  підтверджують наявність гідроксильних груп фенольного типу. Смути 2952, 2918 та 2868  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про утворення асоціатів молекул барвників, що є досить можливим у водяних розчинах шляхом утворення водневих зв'язків. Присутня в структурі барвника нітрогрупа  $\text{NO}_2$  проявляється смугами валентних симетричних (1327  $\text{cm}^{-1}$ ) та валентних асиметричних (1595  $\text{cm}^{-1}$ ) коливань.

Отже, в спектрах азобарвника та  $\text{MMT}-\text{Cr}^{3+}$  присутні смуги функціональних груп, здатних утворювати водневі та Ван-дер-ваальсові зв'язки між барвником та обмінними катіонами монтморилоніту.

Як видно з рис. В.2 (Додаток В), на спектрах ПКз порівняно з  $\text{MMT}-\text{Cr}^{3+}$  спостерігається ряд відмінностей. Появляються ідентичні азобарвнику смуги 3621  $\text{cm}^{-1}$ , 3401  $\text{cm}^{-1}$  що відповідають зв'язаним гідроксильним групам та широка смуга 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  характерна гідроксильним групам кристалізаційної води. Також спостерігається зсув смуги 1629  $\text{cm}^{-1}$  в область нижчих частот для ПКз, яка характеризує деформаційні коливання групи  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ , виявлена в спектрі монтморилоніту. Поява смуги в області 1510  $\text{cm}^{-1}$ , і збільшення та зміщення смуг коливання при 1231  $\text{cm}^{-1}$  та 1021  $\text{cm}^{-1}$  в низькочастотну область на 60 та 100  $\text{cm}^{-1}$ ,

відповідно, а також збільшення інтенсивності смуг пігментного концентрату при  $1143\text{ см}^{-1}$  та  $1104\text{ см}^{-1}$ , які характерні для коливання груп  $-\text{O}-\text{NO}_2$ ,  $-\text{O}-\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , ймовірно свідчить про Ван-дер-ваальсові зв'язки між вказаними функціональними групами барвника та атомом кисню монтморилоніту. Електроноакцепторні замісники  $\text{NH}_2$  при  $850\text{ см}^{-1}$  та  $\text{NO}_2$  при  $665\text{-}640\text{ см}^{-1}$  азобарвника підвищують частоту деформаційних коливань в спектрі ПК в області  $916\text{ см}^{-1}$  та  $694\text{ см}^{-1}$  відповідно, і також відповідають групам  $-\text{O}-\text{NO}_2$ ,  $-\text{O}-\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ .

Як видно табл. 3.5, на спектрах ПКч з аніонним чорним барвником, переважно в області  $1629\text{-}600\text{ см}^{-1}$ , спостерігаються зміни оптичних густин характеристичних смуг груп  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{ONO}_2$ ,  $-\text{ONH}_2$ . Причому, можна відмітити суттєвий перерозподіл оптичних густин для певних груп, наприклад,  $1564\text{ см}^{-1}$ ,  $1218\text{ см}^{-1}$ ,  $1142\text{ см}^{-1}$  і  $840\text{ см}^{-1}$  для груп  $-\text{ONH}_2$ ;  $1608\text{ см}^{-1}$ ,  $1330\text{ см}^{-1}$  та  $1171\text{ см}^{-1}$  і  $1143\text{ см}^{-1}$  для  $-\text{ONO}_2$ ;  $1105\text{ см}^{-1}$ ,  $1261\text{ см}^{-1}$  і  $1042\text{ см}^{-1}$  – для  $-\text{OSO}_2$  та  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Таблиця 3.5

### Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого монтморилоніту

Смуга, $\text{см}^{-1}$	Група	Оптична густина, $D/D_c$		
		ММТ- $\text{Cr}^{3+}$	ПКз	ПКч
3732-3621	NH, OH	1,43	1,18	0,65
3401-3339	$\text{NH}_2$ , NH вал., OH вал., OH зв'язана	1,5	1,58	1,45
3202	$\text{NH}_2$ , NH вал	-	1,45	-
2855	C-H вал., OH кристал.	-	0,88	0,88
1629	H-O-H деф.	0,31	2,5	-
1608-1602	C=C аром., $\text{NO}_2$ ас., C-N=N-C	-	2,14	2,04
1575-1564,	C=C аром., $\text{NH}_2$ деф.	-	2,14	1,69
1510	$\text{NH}_2$ деф.	-	-	2,5
1494-1486	C=C аром	-	2,68	2,5
1460	C=C аром, C=N	-	1,75	-
1420-1413	C=C аром, C=N	-	1,96	1,79
1330	$\text{NO}_2$ вал., сим.	-	2,86	2,86
1284-1261	OH, R- $\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{SO}_2-$ вал.	-	1,61	1,61
1218	O- $\text{NH}_2$	-	2,32	-
1171	$-\text{SO}_2-\text{N}$ , C- $\text{NO}_2$ , O- $\text{NH}_2$	-	2,32	2,32
1143	$-\text{SO}_2-\text{N}$ , C- $\text{NO}_2$ , O- $\text{NH}_2$	-	3,21	3,21
1104	O- $\text{SO}_2$	-	2,32	2,32
1045-1034	OH, $-\text{SO}_3-\text{H}$ вал., Si-O	3,2	5	5
916	OH, C-N=N-C,	1	1	1



Продовження табл. 3.5

840-862	O-NH <sub>2</sub>	-	0,71	0,5
797	CH аром., (Si-O) <sub>4</sub>	0,55	-	0,3
780	CH аром., (Si-O) <sub>4</sub>	0,53	-	0,11
737	CH аром., (Si-O) <sub>4</sub>	-	0,13	-
694	CH аром., (Si-O) <sub>4</sub>	0,36	0,09	0,09
663-668	(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	-	1,24	0,4
642	O-NH <sub>2</sub> , O-NO <sub>2</sub> деф, монозам. бенз. кільце	-	0,23	0,5
593-564	O-NH <sub>2</sub> , O-NO <sub>2</sub> деф, монозам. бенз. кільце	-	0,46	-
524	(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	1,94	1,21	1,12
468	(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	2,39	1,41	1,41
425	(Si-O) <sub>4</sub> , Cr <sup>+3</sup>	1,11	0,04	0,35

Аміногрупа, одна з найбільш реакційноздатних, проявляється при частотах 3339 см<sup>-1</sup> і 3202 см<sup>-1</sup> валентними коливаннями NH-груп. Гідроксильна група проявляється валентними коливаннями при 3435 см<sup>-1</sup> і 3339 см<sup>-1</sup> та деформаційними - при 1629 см<sup>-1</sup>.

Для оцінки взаємодії азобарвника і ММТ-Cr<sup>3+</sup> проведено порівняльний аналіз оптичних густин смуг поглинання ММТ-Cr<sup>3+</sup> та ПК (табл. 3.5) з використанням методу внутрішнього стандарту.

Стандартними смугами вибрані для частот 4000-2500 см<sup>-1</sup> смуга 2925 см<sup>-1</sup>, а для частот 1900-400 см<sup>-1</sup> – 916 см<sup>-1</sup>, що характерні для валентних і деформаційних коливань СН-груп. Такі зміни оптичних густин, а також розширення та зміщення відповідних смуг на спектрах ПКч свідчать про утворення нових зв'язків за участю функціональних груп барвників і ММТ-Cr<sup>3+</sup>.

### **3.4 Отримання та властивості пігментного концентрату на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту**

В роботі запропоновано отримання функціональних пігментів шляхом адсорбційного щеплення органічних синтетичних барвників на поверхні

ММТ–Cr<sup>3+</sup> [21-23]. Модифікований монтморилоніт відомий як ефективний сорбент основних та аніонних барвників [23].

Використання монтморилоніту для отримання пігментного концентрату передбачає послідовну обробку його водних дисперсій карбонатом натрію та основним сульфатом хрому з наступним осадженням на поверхні модифікованих частинок мінералу аніонних барвників (*підрозділ 3.1*). Схема етапів отримання пігментного концентрату представлена на рис. 3.6.

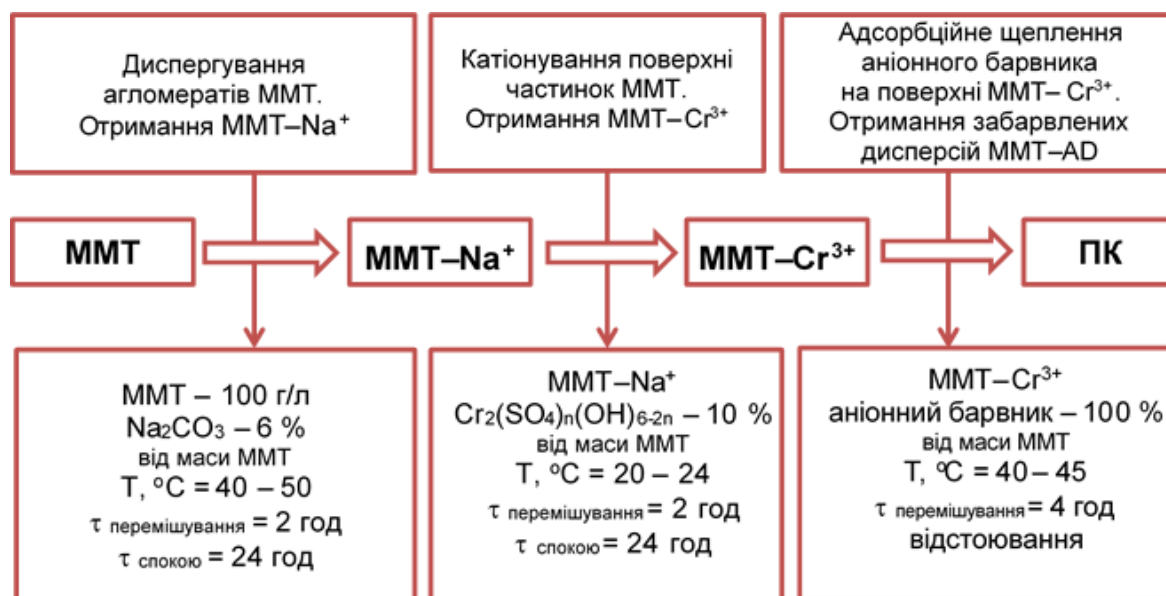


Рис. 3.6 Схема отримання пігментних концентратів

Суть отримання ПК полягає в тому, що водну дисперсію монтморилоніту попередньо обробляють карбонатом натрію у кількості 6,0 % від маси сухого мінералу, подальшу модифікацію здійснюють комплексними сполуками хрому в кількості 10,0 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від маси мінералу, а для осадження на поверхні частинок модифікованих дисперсій монтморилоніту аніонних барвників витрати відповідають співвідношенню «барвник : монтморилоніт» як 1:1 [21].

Обробка монтморилоніту карбонатом натрію забезпечує найбільш ефективне диспергування агрегатів мінеральної дисперсії у водному середовищі та сприяє отриманню стійкої у часі рівномірної дисперсії мінералу. Наступна модифікація дисперсії монтморилоніту сполуками хрому забезпечує ефективну перезарядку поверхні частинок монтморилоніту з аніонної на

катіонну та отримання модифікованої дисперсії монтморилоніту з рН близько 4,5. Це сприяє подальшому ефективному осадженню аніонних барвників і отриманню стійкої у часі покривної композиції для оздоблення шкіри.

За хімічним складом ПК містить монтморилоніт, сіль натрію, основний сульфат хрому, аніонний барвник та воду у наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Монтморилоніт	10
Сіль натрію	0,6-1,2
Основний сульфат хрому в перерахунку на $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,0-1,2
Аніонний барвник	10
Вода	решта

Пігментні концентрати на основі дисперсій монтморилоніту для оздоблення шкіри готують наступним чином.

В реактор з механічною мішалкою вводять розрахункову кількість монтморилоніту, воду та карбонат натрію в кількості 6,0 % від маси сухого мінералу у вигляді 10 %-го розчину. При перемішуванні протягом 2 годин підтримують температуру на рівні 40-50 °С. РН дисперсії складає близько 6,0. Після отримання стійкої та рівномірної дисперсії монтморилоніту вводять розчин основного сульфату хрому в кількості 10,0 % від маси мінералу в перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , чим виконують катіонування поверхні частинок мінералу. Перемішування продовжують 120 хв до отримання однорідної маси сіро-голубого кольору. РН дисперсії складає 4,3-4,5. Далі виконують осадження аніонного барвника на поверхні частинок модифікованого монтморилоніту шляхом введення розрахункової кількості барвника, дотримуючись співвідношення «барвник : монтморилоніт» як 1:1. Як аніонні барвники використовують аніонний чорний для шкіри та аніонний темно-зелений. Перемішування виконують 30-40 хв за температури 40-45 °С до отримання стійких у часі забарвлених дисперсій монтморилоніту чорного та темно-зеленого кольорів. РН отриманих ММТ-AD – 5,8-6,0. Отримання пігментного концентрату завершено підвищенням рівня сухого залишку шляхом

центрифугування дисперсій ММТ–AD та виділенням рідкого водного декантату. За результатами наведених дій отримано ПК насичених кольорів.

Для порівняння із типовими пігментними концентратами, що використовуються у практиці оздоблення натуральних шкір, представлено хімічний склад та варіанти отриманих пігментних концентратів (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

### Хімічний склад забарвлених дисперсій монтморилоніту для оздоблення шкір

Компоненти, мас. %	ПК	
	ПКч	ПКз
Монтморилоніт	10	10
Карбонат натрію	0,6	0,6
Основний сульфат хрому *	1,0	1,0
Аніонний барвник чорний	10	–
Аніонний барвник темно-зелений	–	10
Вода	78,4	78,4

\* в перерахунку на  $Cr_2O_3$

ПК отримані за схемою (рис. 3.7), використано для приготування покривних полімерних композицій для оздоблення шкіри шляхом послідовного введення в ємність пігментного концентрату, воскової емульсії, води та, після ретельного перемішування, акрилової емульсії полімеру 20 %-вої концентрації та води до робочої густини покривної композиції 1,050–1,060 г/см<sup>3</sup>. Пігментні концентрати добре змішуються з акриловим плівкоутворювачем та допоміжними оздоблювальними матеріалами.

Отримані покривні композиції наносили на лицьову поверхню шкіри за типовою технологією оздоблення шкір для верху взуття із природньою лицьовою поверхнею [24].

В табл. 3.7 наведені властивості пігментних концентратів та показники якості покриття на шкірі.

За результатами оцінки показників якості ПК та покриття в результаті оздоблення шкіри встановлено, що пігментні концентрати, отримані даним способом, характеризуються високою укривністю та стійкістю у часі, не спостерігається їх розшарування протягом 24 годин і більше. Характерною особливістю використання отриманих пігментних концентратів у складі

покривної фарби є отримання шкір з високими органолептичними властивостями лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф та матовість.

Таблиця 3.7

### Властивості пігментних концентратів та показники якості покриття на шкірі

Показники якості	ПК		
	ПКч	ПКз	Аналог
Колір пігментного концентрату	Чорний	Темно-зелений	Чорний
Сухий залишок пігментного концентрату, %	22,9	20,1	16,5
Укривність пігментного концентрату, г/м <sup>2</sup>	9,1	9,5	11,0
Осаджуваність пігментного концентрату, %	95,6	95,5	87,7
Рівномірність забарвлення, бали	5	5	5
Товщина покриття, г/м <sup>2</sup>	25,5	23,5	26,7
Адгезія покриття до шкіри, Н/м			
– сухий стан	490	460	290
– мокрий стан	250	240	170
Стійкість покриття:			
- до багаторазового вигину, бали	5	5	5
- до мокрого тертя, оберти	450/100*	360	270
- до сухого тертя, оберти	□ 2000/700*	2000	□ 2000

\*- дослідження проводились на зразках без закріплення

За показниками якості покриття шкіри всіх варіантів оздоблення відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови» [25].

Характерною особливістю покриття шкір з використанням отриманих ПК є висока укривність, що дає змогу зменшити товщину покривної плівки порівняно з аналогом. Покриття на основі розроблених та типового ПК характеризуються високою адгезією до сухої і мокрої шкіри на рівні 460-490 Н/м, що обумовлено характером взаємодії частинок монтморилоніту з аніонним барвником та рівнем впливу мінеральної складової на структурування та пластифікацію покривної фарби на основі акрилового плівкоутворювача. Слід відмітити, достатньо високу стійкість покриття до сухого та мокрого тертя шкір

при використанні у складі покривних композицій ПКз та ПКч. З урахуванням вимог стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови» на ці показники на рівні 200 та 50 обертів, відповідно, в результаті оздоблення шкір покривними композиціями з використанням ПКз та ПКч досягнута стійкість до мокрого тертя на рівні 360-450 обертів, що перевищує аналог. Також дослідження якості покриття шкір, для яких не було застосовано закріплення покривної фарби, виявило високий рівень стійкості до мокрого та сухого тертя на рівні 100 та 700 обертів відповідно [21, 22].

В цілому, отримані ПК характеризуються високою укривністю, стійкістю у часі, що дозволяє зменшити товщину покривної плівки під час оздоблення шкіри та отримати під час оздоблення шкір покриття з високими показниками якості за рівнем адгезії до сухої і мокрої шкіри, стійкістю покриття до багаторазових вигинів, сухого та мокрого тертя при здешевленні вартості пігментних концентратів та зменшенні витрат покривної фарби для оздоблення. При цьому забезпечується розширення асортименту ПК для оздоблення шкір.

### **Висновки до розділу 3**

1. Досліджено вплив послідовної модифікації водних дисперсій монтморилоніту катіоноактивними та аніоноактивними сполуками на структурні та зарядні характеристики мінеральних дисперсій. Встановлено ефект хімічного диспергування агломератів водних дисперсій монтморилоніту після додавання розчинів карбонату та пірофосфату натрію та, як результат, отримання полімодального розподілу частинок дисперсії монтморилоніту.

2. Виявлено, що подальша модифікація монтморилоніту диспергованого карбонатом натрію шляхом додавання гідроксохромових комплексів супроводжується зміною хімії поверхні мінералу та структурними перетвореннями.

3. Структурні зміни проявляються в неоднорідному розклинюванні структури монтморилоніту гідроксохромовими катіонами різного розміру,

переважно, в крайових ділянках та супроводжуються формуванням розвиненої мікро- та мезопористої турбостратної структури катіонної природи.

4. Встановлено, що енергетична ненасиченість поверхні монтморилоніту після катіонування частинок мінералу забезпечує інтенсивне притягування молекул дисперсійного середовища аніонних барвників, утворення мономолекулярного шару за допомогою водневих зв'язків та отримання інтенсивно забарвлених дисперсій монтморилоніту. Доведено, що барвники аніонний темно-зелений, аніонний чорний та аніонний синій здатні осаджуватись й адсорбуватись на катіонній поверхні монтморилоніту при співвідношенні «монтморилоніт : барвник» як 1 : 1.

5. Максимальний рівень адсорбції аніонного чорного та темно-зеленого барвників на катіонній поверхні монтморилоніту відбувається в межах рН 5–6,5. Адсорбція аніонного чорного на поверхні катіонної форми монтморилоніту є стійкою в межах рН 3-10, що пояснено наявністю на поверхні модифікованого монтморилоніту олігокатіонів хрому з сильною комплексоутворювальною здатністю та можливістю утворення комплексних сполук між ними та функціональними групами аніонних барвників (наприклад,  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ).

6. Характер і ефективність хімічних взаємодій між функціональними групами аніонних барвників та активними центрами модифікованого монтморилоніту оцінено за зміною інтенсивності оптичних густин відповідних характеристичних смуг поглинання методом ІЧ-спектроскопії. Доведено, що формування забарвлених дисперсій монтморилоніту забезпечується утворенням хімічних та фізико-хімічних взаємодій завдяки численним водневим та Ван-дер-ваальсовим зв'язкам.

7. Розроблено склад пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту з високою укривністю, стійкістю у часі. З застосування у складі покривних композицій дозволяє зменшити товщину покривної плівки під час оздоблення шкіри та отримати покриття з високими показниками якості за рівнем адгезії до сухої і мокрої шкіри, стійкістю покриття до багаторазових вигинів, сухого та мокрого тертя.

### Список використаних джерел до розділу 3

1. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій. *Вісник КНУТД*. 2010. № 4. С. 256–264.
2. Segad M., Jönsson B., Akesson T., Cabane B. Ca/Na Montmorillonite: Structure, Forces and Swelling Properties. *Langmuir*. 2010, 26, 8, P. 5782–5790.
3. Low P. F. The swelling of clay. II. Montmorillonites. *Soil Science Society of America Journal*. 1980. № 44, P. 667–676.
4. Lyons J. W. Sodium tri(poly)phosphate in the kaolinite-water system. *J. Colloid Sci*. 1964. Vol. 19. P. 399–412.
5. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Поліфункціональних матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій. *Вісник КНУТД*. 2011. № 1. С. 84–93.
6. Vasily N. Moraru. Influence of cation exchange on electrokinetic and rheological properties of the oxidized graphite dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. Vol. 222, Issues 1–3. P. 195–206.
7. Bottero J. Y., Cases J. Y. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Amsterdam : Elsevier, 1996. P. 319–331.
8. Brindley G. W., Yamanaka S. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Mineralogist*. 1979. Vol. 64. P. 830–835.
9. Melville Carr R. Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1985. Vol. 33, № 4. P. 357–361.
10. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Рентгенографічні дослідження іонообмінного модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III). *Наукові вісті КНУТД*. 2010. № 3. С. 119–123.
11. Brindley G. W., Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. London : Mineralogical Society, 1980. 5 p.



12. Гороновський І., Назаренко Ю., Некряч Е. Довідник з хімії. Київ : Наукова думка, 1987. 829 с.
13. Венгржановський В. А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників) : навч. посіб. Хмельницький : ХНУ, 2004. 200 с.
14. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : КДУТД, 1999. 427 с.
15. Федорченко С. В., Курта С. А. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. Івано-Франківськ : Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. 146 с.
16. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena, Okhmat Olena. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 320. P. 198–203.
17. Бондарєва О. А., Мокроусова О. Р. Розробка та використання гібридних пігментів у покривному оздобленні шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. № 2 (283). С. 26–35.
18. Кужель Я. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Пігментні концентрати для покривного оздоблення натуральних шкір. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості* : матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 14–15 лист. 2019 р. Херсон : ХНТУ. 2019. С. 10–11.
19. Майстренко Л. А., Євтушок Д. П., Бондарєва А. О. Особливості структурування дерми нанокмполітатами монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 18..
20. Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016. № 5. С. 77–84.
21. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК C14C 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Винахідники

Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: КНТЕУ. № 202003432; заявл. 05.06.2020. опубл. 12.10.2020. офіційний бюлетень «Промислова власність», бюл. № 19/2020.

22. Бондарєва А. О., Кужель Я. А., Мокроусова О. Р. Гібридні пігменти для оздоблення шкір. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 13.

23. Zheng Gu, Manglai Gao, Zhongxin Luo, Guanghai Xue, Laifu Lu & Yuening Liu. Gemini Surfactant Modified Montmorillonite as Highly Efficient Adsorbent for Anionic Dyes, *Separation Science and Technology*. 2014. Vol. 49, № 18. P. 2878–2889.

24. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 578 с.

25. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1995. 14 с. (Національний стандарт України).

## РОЗДІЛ 4

### ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ

#### 4.1 Вплив мінеральної складової на формування структури полімерної матриці для оздоблення шкір

Полімер використовуються в покривних композиціях як плівкоутворювач для створення рівномірного захисного покриття на поверхні шкіри, як правило, певного кольору або відтінку. Однак в процесі експлуатації шкір, наприклад, як деталі верху взуття, меблів, одягу тощо, відбуваються суттєві фізико-механічних навантаження, багаторазові згини та вигини, стирання в сухих та вологих умовах, розтягування тощо. Через це необхідний рівень експлуатаційних властивостей покриття на шкірі залежить від фізико-механічних та фізико-хімічних показників самих покривних плівок [1-3]. В зв'язку з цим, одним із напрямів підвищення якості покриття на шкірі є застосування нових ефективних матеріалів – компонентів покривних композицій, які б дозволяли коригувати та цілеспрямовано формувати необхідний комплекс фізико-механічних показників полімерного покриття на шкірі.

Введення в склад полімерної матриці забарвлених дисперсій ММТ–AD у вигляді пігментного концентрату ПК для формування полімерно-мінеральних покривних композицій здатне цілеспрямовано коригувати якість оздоблювального покриття на шкірі, в цілому. Мінеральні частинки забарвлених дисперсій ММТ–AD, маючи високу сорбційну поверхню та обмінну ємність, здатні адсорбувати на своїй поверхні і взаємодіяти з активними групами не тільки барвника, який використано для модифікування мінеральної дисперсії, але й з полімерними акриловими емульсіями [2, 3, 4].

Дослідження впливу забарвлених дисперсій ММТ–AD на фізико-механічні властивості полімерних акрилових матриць (рис. 4.1) вказує на

структурні та еластичні зміни показників полімерних плівок за умов різного ступеня навантаження та видовження.

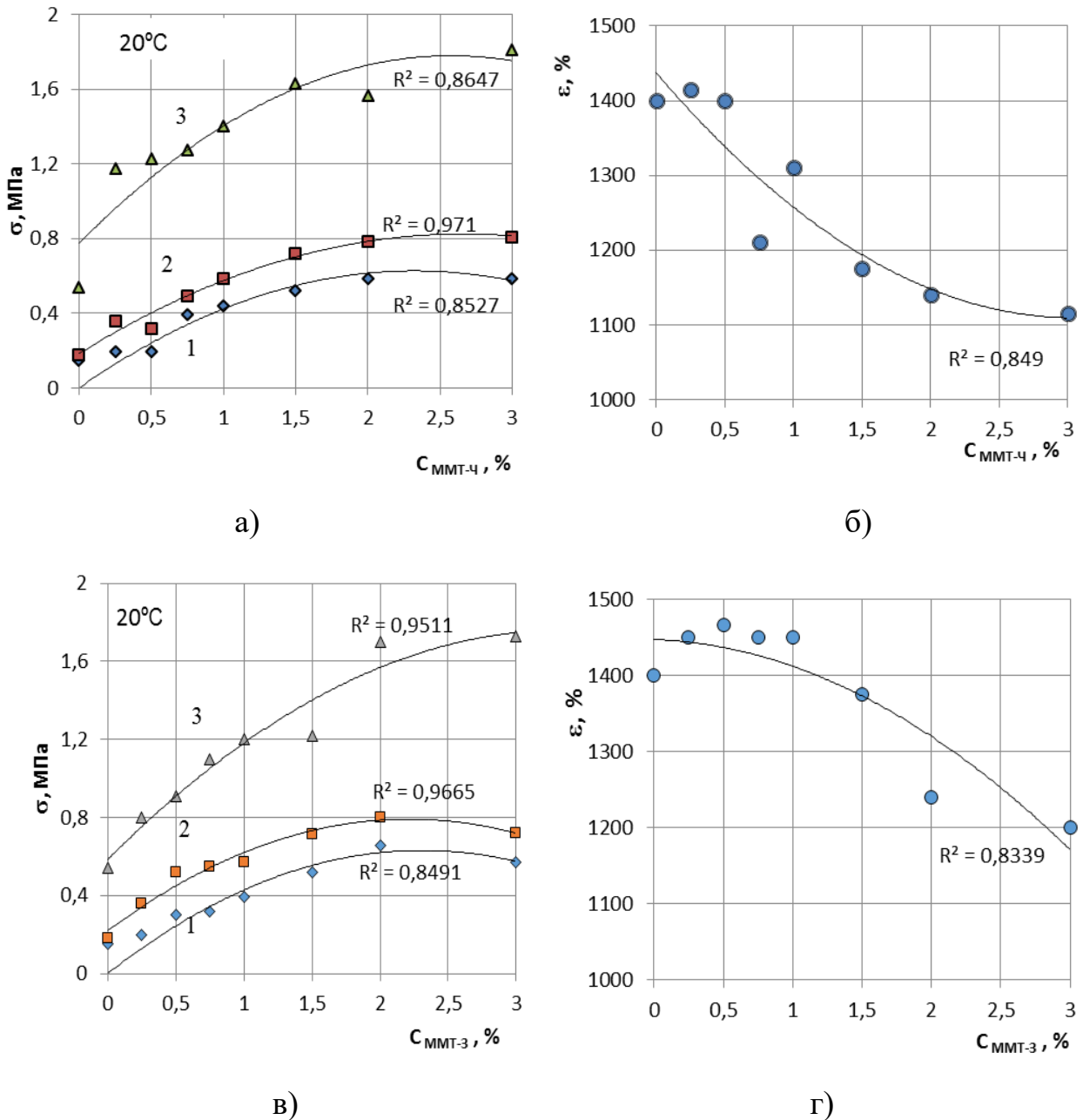


Рис. 4.1 Зміна фізико-механічних властивостей полімерних плівок в результаті додавання дисперсій ПКч (а, б) та ПКз (в, г) при видовженні 100 % – 1, 300 % – 2, та розриві – 3

Результати досліджень вказують (рис. 4.1), що введення в полімерну матрицю монтморилоніту у вигляді ПКч та ПКз сприяє зростанню міцності ( $\sigma$ ) полімерних плівок. Максимальний рівень міцності плівок досягається при

витратах 1,5–2,0 % монтморилоніту від сухого залишку полімеру (рис. 4.1 а, 4.1 в). Введення ПКч та ПКз збільшує в 3,5 рази модуль еластичності плівок, про що свідчать показники міцності плівок при 100 % видовження (крива 1, рис. 4.1 а, 4.1 в).

Для зазначених витратах рівень міцності при розриві (крива 3, рис. 1а, 1в) в разі застосування дисперсії ПКч збільшується до рівня 1,6 МПа, а в разі використання ПКз – до 1,7 МПа. Порівняно з показниками міцності нативної полімерної плівки (0,54 МПа) в результаті модифікації полімеру дисперсіями ПКч та ПКз вдається досягти її зміцнення майже в 3 рази. Суттєве зростання показників межі міцності при розриві (крива 3, рис. 4.1 а, 4.1 в) полімерних плівок пов'язано з конформаційним зміцненням структури полімеру за рахунок утворення міцних компактних зшивок за участю активних функціональних груп полімеру та азобарвників в складі забарвлених дисперсій монтморилоніту. Також введення наночастинок [2, 5] монтморилоніту в складі ПКч та ПКз з характерною високорозвиненою сорбційною поверхнею мінеральних частинок сприяє фізичній адсорбції полімеру та відповідній стабілізації його структури.

Подальше збільшення витрат монтморилоніту в полімерній матриці вище 2,5 % дещо знижує рівень міцності полімерних плівок. За рахунок введення значної кількості адсорбційних центрів монтморилоніту відбувається більше структурування полімеру, що призводить до зниження його плівкоутворювальної здатності через значний вміст частинок мінералу між полімерними ланцюжками.

Введення в полімерну матрицю дисперсій ПКч та ПКз сприяє коригуванню відносного видовження плівок ( $\epsilon$ ) (рис. 4.1 б, 4.1 г). Структурування полімерної матриці монтморилонітом з витратою 2,0-3,0 % проявляється у зниженні показника відносного видовження до рівня 1100-1200 %. В разі застосування дисперсії ПКз в межах 0,25-1,5 % від маси полімеру спостерігається незначне на 3,0-3,5 % підвищення еластичності і відповідного видовження полімерних плівок. Подальше збільшення витрат дисперсії ПКз до рівня 2,0 % призводить до зниження на 11,5 % показника відносного

видовження полімерно-мінеральних плівок (рис. 4.1 г). В разі використання ПКч характерним є поступове зниження відносного видовження вже при витратах вище 0,5 % від маси полімеру (рис. 4.1 б). Максимальне зниження відносного видовження до рівня 1180-1200 % характерно при витратах ПКч в межах 1,5-3,0 % від сухого залишку полімеру. Такі зміни фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок є позитивними у формуванні покриття, в тому числі, екологічного, на поверхні шкіри з високою стійкістю до експлуатаційних навантажень, до стирання та багаторазових згинів. Оскільки високий рівень видовження та значна тягучість полімерних плівок може негативно проявитись в якості оздоблення лицьової поверхні шкір через характерні відмінності у поведінці до фізико-механічних навантажень полімерної матриці та колагенової структури [1, 2, 3, 6-8].

Подальшими дослідженнями встановлено, що в результаті застосування підвищених температур відбувається посилення ефекту структурування полімерних плівок і тенденції щодо змін фізико-механічних властивостей посилюються (рис. 4.2).

Результати досліджень впливу температури формування полімерно-мінеральних плівок (рис. 4.2) вказують на зростання міцності плівок після їх витримання за температури 40 °С та 60 °С.

В разі введення в полімерну матрицю дисперсії монтморилоніту ПКч (рис. 4.2 а) відбувається зростання межі міцності полімерних плівок в середньому на 24 % після витримання плівок в температурному режимі 40 °С, а після обробки за температури 60 °С межа міцності зазначених плівок зростає в середньому на 40 % порівняно із показниками нативного полімеру [2, 3].

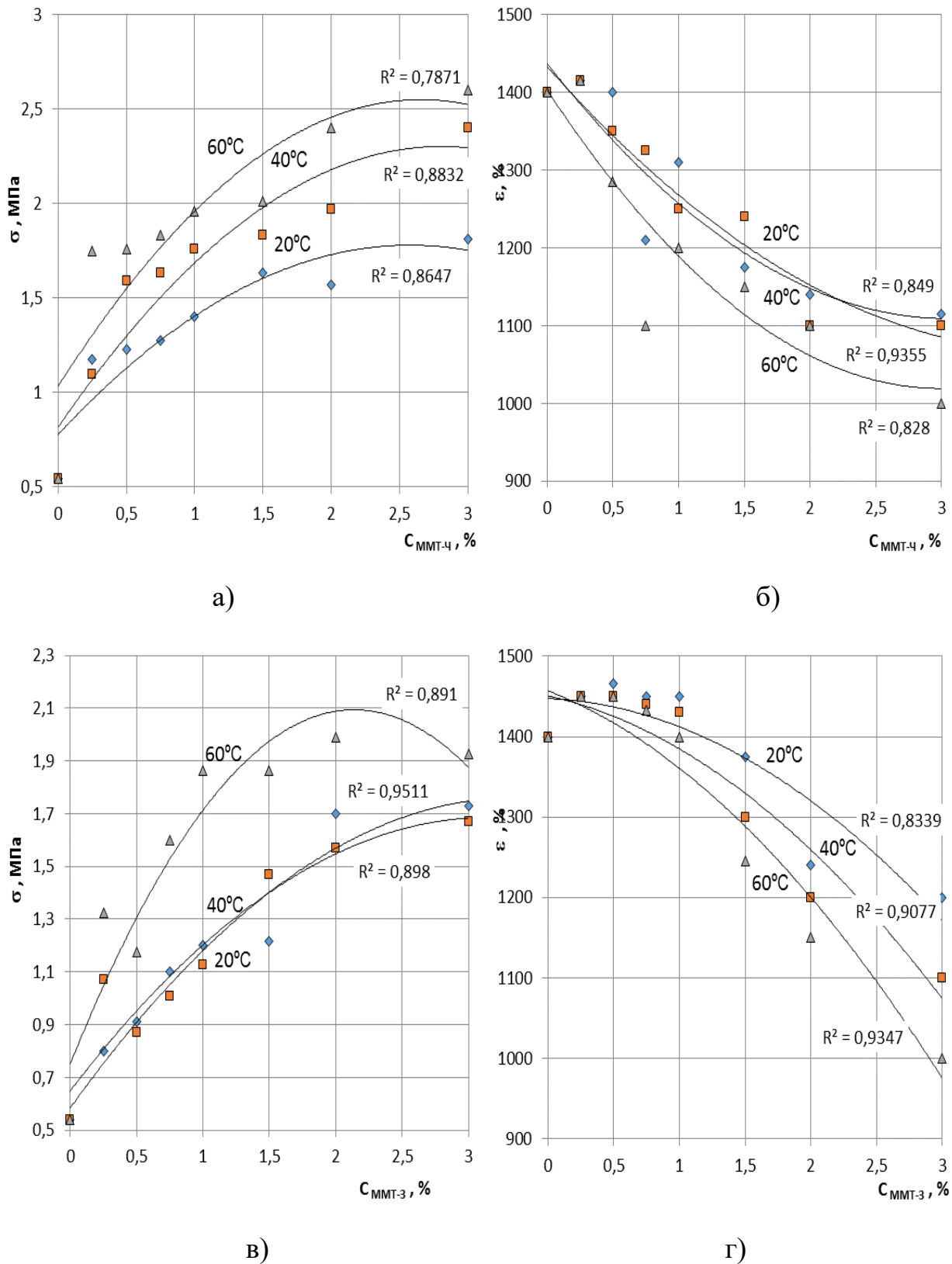


Рис. 4.2 Зміна фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок за різних температурних режимів формування

Для полімерних плівок, які отримані введенням дисперсії монтморилоніту ПКз (рис. 4.2 в), після витримання за температури 40 °С показники міцності практично не змінюються незалежно навіть від зміни витрат мінералу у складі полімерно-мінеральної композиції. Однак, в результаті витримання плівок за температури 60 °С, межа міцності плівок зростає в середньому 40 %, аналогічно плівками з використанням ПКч. При чому максимальний ефект температурного впливу на структурування полімерно-мінеральних плівок (рис. 4.2 в) характерний у разі витрат ПКз в межах 1,0 – 2,0 % мінералу від сухого залишку полімеру.

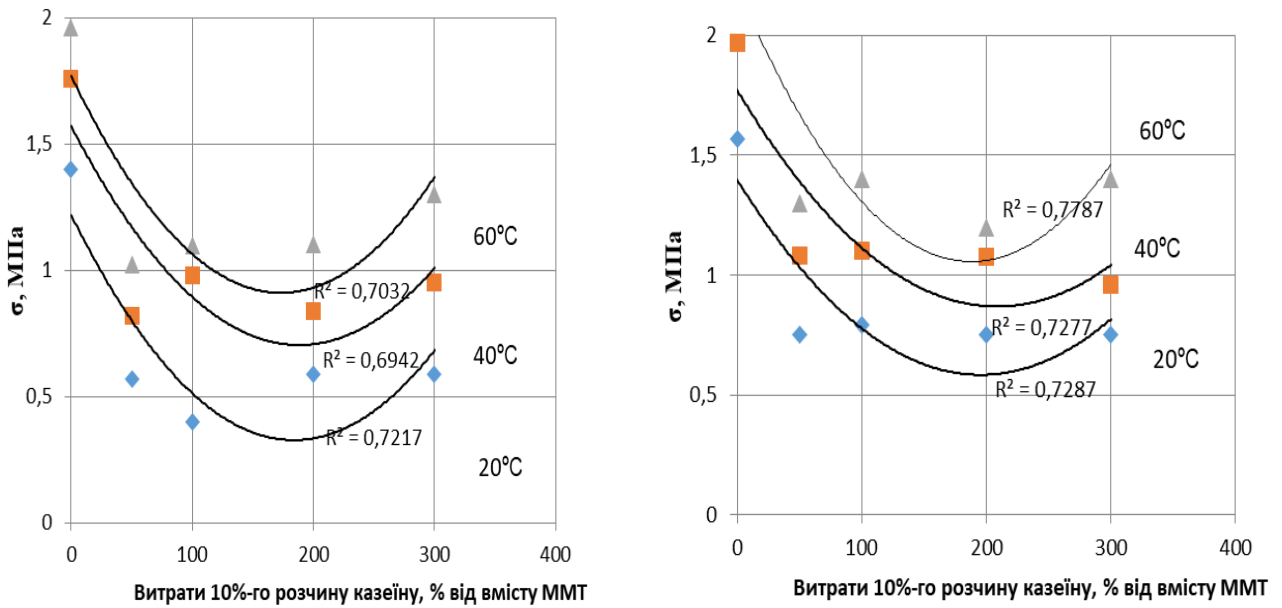
Відповідно до аналізу результатів досліджень видовження полімерно-мінеральних плівок (рис. 4.2 б, 4.2 г) виявлено, що їх формування за температури 40 °С та 60 °С сприяє зниженню тягучості та зменшенню рівня видовження полімерних плівок. В разі введення в полімерну матрицю дисперсії монтморилоніту як ПКч (рис. 4.2 б), так і ПКз (рис. 4.2 г) спостерігається зменшення видовження полімерних плівок до рівня 1000 %, що на 10 % нижче показника видовження плівок, сформованих при температурі 20 °С.

Зазначені дослідження вказують на позитивний вплив температури до 60 °С формування плівок щодо посилення ефекту структурування полімерної матриці шляхом введення дисперсій монтморилоніту та підвищення фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок, а в подальшому і покриття на шкірі [2, 3].

Дослідження впливу казеїну на фізико-механічні властивості полімерно-мінеральних плівок отриманих (рис. 4.3) встановлено суттєве зниження межі міцності плівок в середньому на 50-60 % та підвищення загального видовження на 10-15 %.

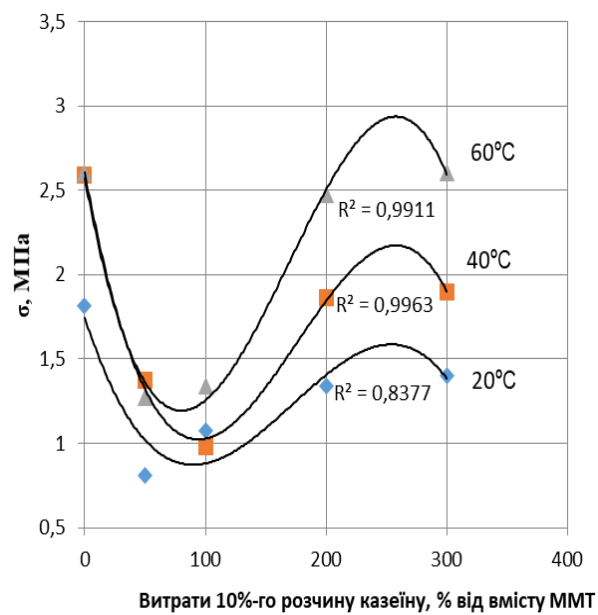
Отже присутність казеїну пластифікує покриття, але суттєве зниження його міцності вказує на можливість виключення казеїну зі складу покривної фарби при використанні розроблених складів пігментних концентратів [2, 3].





а)

б)



в)

Рис. 4.3 Вплив казеїну на фізико-механічні властивості плівок, отриманих з витратами ММТ 1% (а), 2% (б) та 3% (в)

В цілому, введення до акрилового плівкоутворювача забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей полімерних плівок [2, 3, 6-11]. Максимальний рівень міцності плівок досягається при витратах 1,5–2,0 % монтморилоніту в складі

ПК від сухого залишку полімеру, що підтверджено зростанням втричі модуля еластичності та межі міцності полімерно-мінеральних плівок, а також зниженням на 11,5 % видовження при розриві. Показано, що в результаті формування полімерно-мінерального покриття за температури 60 °C відбувається посилення ефекту структурування полімеру, що підтверджено підвищенням на 40 % межі міцності плівок і зниження на 10 % їх видовження при розриві. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок для оздоблення шкір обумовлено хімічними взаємодіями між активними центрами мінералу та функціональними групами азобарвників і полімеру, що опосередковано доведено рівнем вмісту водовимивних речовин.

#### **4.2 Закономірності структурування полімерно-мінеральної композиції**

Шляхом введення мінеральної складової можуть бути отримані полімерно-мінеральні композиції різних видів (рис. 4.4.) В першу чергу, може бути отриманий традиційних мікрокомпозит, в якому частинки наповнювача зберігають свої вихідні розміри (декілька мікрометрів). Такий матеріал отримують, коли молекули полімеру не проникають в міжшаровий простір шаруватого мінералу. Другий варіант – це композит з інтеркаліативною структурою. В даному випадку молекули полімеру входять в міжшаровий простір шаруватого мінералу. При цьому в останнього збільшується міжшарувата відстань, але зберігається впорядкована структура. І третій варіант – ексфоліативна структура, з повним розшаруванням частинок силікату на окремі наношари, які дисперговані в матриці полімеру. Однак в залежності від умов синтезу та від особливостей самого мінералу, можуть утворюватись змішані полімерно-мінеральні композиції, які вміщують типи композитів в різних пропорціях [9-11].

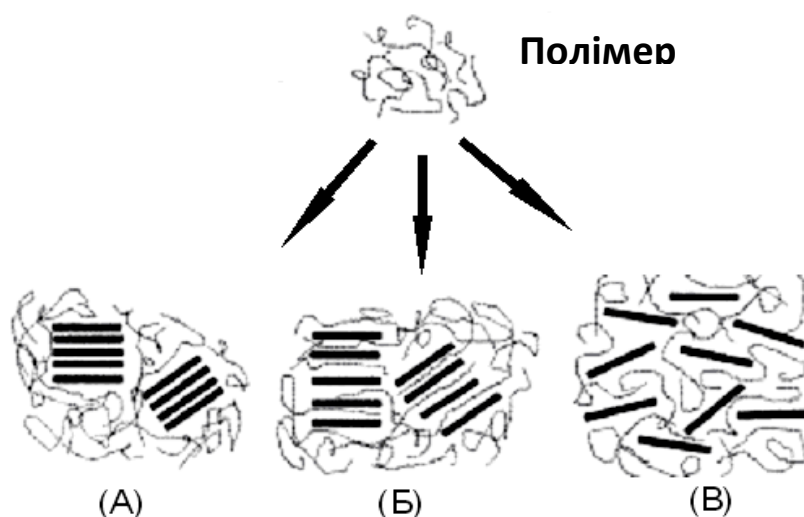


Рис. 4.4 Схема полімерно-мінеральних композицій:

А – мікрокомпозит, Б – інтеркаліативний композит, В – ексfolіативний композит

Зазначене дозволяє припустити, що при введенні мінеральної складової в полімерну матрицю в кількості до 1,0 % від маси полімеру (в перерахунку на сухий залишок), в першу чергу, відбувається отримання мікрокомпозитів та починається процес входження молекул полімеру в міжшаровий простір монтморилоніту. При цьому полімерна дисперсія втрачає свою структурну стабільність через появу мінеральних центрів, нерівномірно розташованих в дисперсії, які адсорбують на своїй поверхні активні центри полімеру [9]. Збільшення вмісту мінеральної складової до рівня 1,5-2,0 % від сухого залишку полімеру та виконання перемішування при підвищеній температурі сприяє утворенню змішаного типу композиту з ймовірною присутністю ексfolіативних структур.

Утворення полімерно-мінеральних композитів з виникненням хімічних зв'язків між складовими композиту було підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями (рис. 4.5).

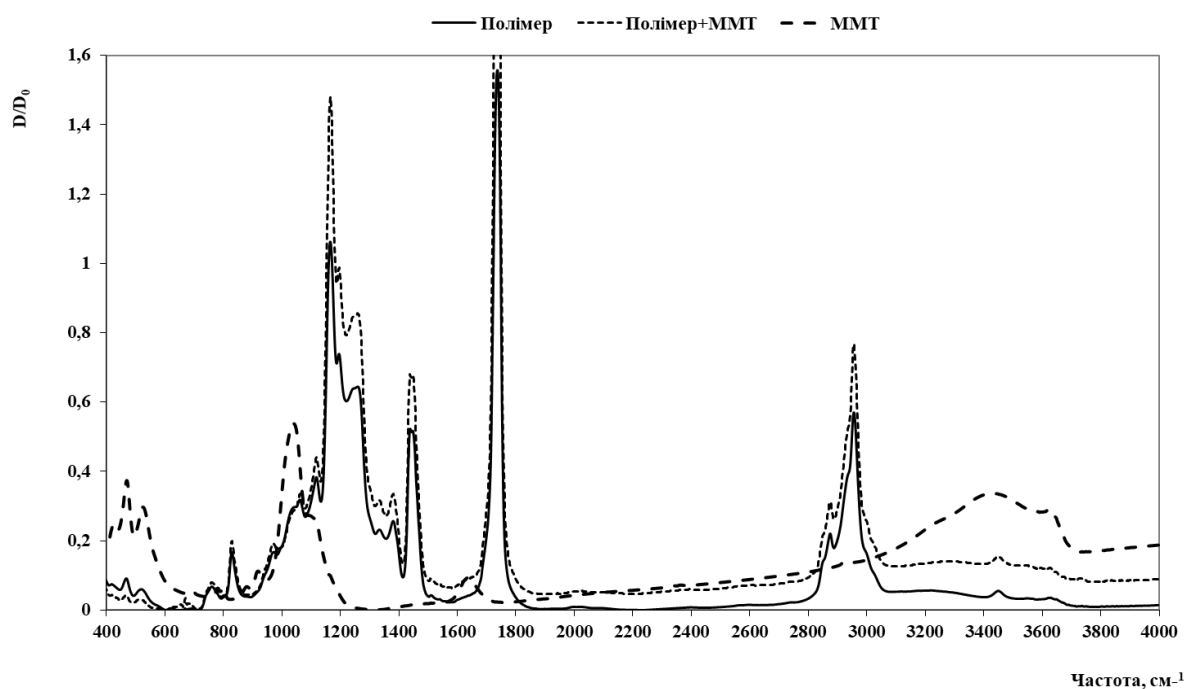


Рис. 4.5 Смути поглинання спектрів полімеру, монтморилоніту та полімерно-мінерального композиту

Спектр ММТ вказує, що основні смуги відносяться до валентних зв'язків кремнію з киснем, а також кисню з воднем. Широка смуга при  $1038\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням Si–O–Si тетрадрів кремнійкисневого каркасу, а смуги  $524$  та  $424\text{ см}^{-1}$  – деформаційним коливанням зв'язків Me–O. Смуга в інтервалі  $797\text{ см}^{-1}$  відповідає Si–O–Si коливанням кілець з Si–O тетрадрів. Інтенсивна широка смуга в інтервалі  $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  та  $1635\text{ см}^{-1}$  відносяться до ОН-валентним та деформаційним коливанням вільної та зв'язаної води (табл. 4.1).

Також виконані дослідження вказують, що спектр Na–ММТ характеризується інтенсивною характеристичною для кремнійкисневих структур смугою  $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , менш інтенсивною – дублет в області  $833, 798\text{ см}^{-1}$  та сильними смугами поглинання в області  $530\text{--}420\text{ см}^{-1}$ . Смути в області  $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$  та  $530\text{--}460\text{ см}^{-1}$  відносяться до валентних та деформаційних O–Si–O та Si–O–Si коливанням тетрадрів кремнійкисневого каркасу. Пік  $1038\text{ см}^{-1}$  відповідає Si–O коливанням та вказує на наявність вільних поверхневих

гідроксильних груп і характеризує ступінь досконалості кристалічної структури мінералу. Інтенсивний дуплет при  $523\text{ см}^{-1}$  та  $468\text{ см}^{-1}$  характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніту. Смуга  $916\text{--}878\text{ см}^{-1}$  обумовлена  $\text{Si-O-Si}$  коливанням кілець  $\text{SiO}_4$  – тетраедрів.

Таблиця 4.1

### Характеристичні смуги монтморилоніту

Частота, $\text{см}^{-1}$	Група	Частота, $\text{см}^{-1}$	Група
3600–3300	ОН вал.	798, 779	$\text{Si-O-Si}$ , $\text{AlO}_4$ – тетраедри
1635	H–O–H деф.	694	Al–OH вал
1100–900 1101 плече, 1038	O–Si–O, вал. Si–O – коливання	523–468	O–Si–O деф.
916–878	ОН деф. в структурі $\text{SiO}_4$ – тетраедри	424	O–Si–O деф.

Ідентифікація коливань пов'язаних зі зв'язками Al–O тетраедричного шару є найбільш складним питанням. Аналіз літературних джерел дозволяє віднести смугу  $800\text{--}780\text{ см}^{-1}$  до коливань  $\text{AlO}_4$ –тетраедрів. Смуга в області  $694\text{ см}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними  $\text{Al}^{3+}$  катіонами. Смуги валентних OH–коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються в області  $3650\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ . Піки  $3621\text{ см}^{-1}$  і  $3429\text{ см}^{-1}$  слід віднести до валентних коливань структурних гідроксильних груп  $\text{Al}^{3+}\text{--OH}$ , що вказує на міжшарові обмінні катіони, які з'являються після модифікації монтморилоніту карбонатом натрію. Слабка смуга з частотою коливання  $1635\text{ см}^{-1}$  характеризує, ймовірно, деформаційні коливання H–O–H груп.

Для спектру полімеру характерними є смуги (рис. 4.5), що відповідають частотам:  $2960\text{ см}^{-1}$ ,  $1720\text{ см}^{-1}$ ,  $1455\text{ см}^{-1}$ ,  $1415\text{ см}^{-1}$ ,  $1250\text{ см}^{-1}$ ,  $1175\text{ см}^{-1}$ . Сама інтенсивна з них — при  $1720\text{ см}^{-1}$  (табл. 4.2). Смуга в області  $1470\text{ см}^{-1}$  відповідає інтенсивним скелетним деформаційним коливанням вузлів  $\text{CH}_3\text{--C=}$  метакрилової складової полімеру. Характерні для вуглеводних ланцюжків з

полярними кінцевими групами обертові коливання  $\text{CH}_2$ -груп проявляються в області  $1180\text{-}1320\text{ см}^{-1}$ .

Таблиця 4.2

### Зміна оптичної густини у спектрах полімерних композицій

Смуга, $\text{см}^{-1}$	Група	Оптична густина, $D/D_0$	
		Полімер	Полімер + ММТ
2960	C-H вал	0,56	0,75
1720-1737	C=O	1,56	2,37
1438-1455	$\text{CH}_3\text{-C=}$	0,52	0,68
1250-1259	C-O-C	0,65	0,86
1195	$\text{CH}_2, \text{COO}^-$	0,73	0,98
1164-1175	$\text{CH}_2, \text{Si-O}$	1,06	1,48
1116	C-O-C	0,38	0,44

Аналіз змін оптичної густини в спектрах полімерних композиції (рис. 4.5, табл. 4.2) вказує на значне уширення та зміщення для полімерно-мінеральних композицій смуги  $1038\text{ см}^{-1}$  до  $1164\text{ см}^{-1}$ , що ймовірно пов'язано з утворенням відносно міцних координаційних зв'язків полімеру з активними функціональними центрами базальних поверхонь ММТ-Si-O<sup>-</sup> та Si-OH.

Також спостерігається широке плече (рис. 4.5) зі сторони низьких частот з максимумом в області  $1438\text{ см}^{-1}$ , що ймовірно пов'язано з тим, що полімер входить в міжшаровий проміжок *турбостратної* структури монтморилоніту. Це підтверджує присутність інтеркаліативних структур в полімерно-мінеральній композиції.

Закономірності структурування полімерно-мінеральної композиції пов'язані із виникненням хімічних взаємодій між окремими функціональними групами полімеру та модифікованого монтморилоніту.

Для оцінки стійкості та підтвердження виникнення взаємодій мінеральних дисперсій ПКч та ПКз з полімером досліджували рівень набухання полімерних плівок та вміст водовимивних сполук [2, 3, 10]. В табл. 4.3 представлено зміну показників набухання плівок у часі та вміст вимивних речовин після 24 годин обробки.

## Показники набухання полімерних плівок

Матеріал	Витрати ММТ*	Набухання, %					Вимивні речовини, %
		0,5 год	1,0 год	1,5 год	2,0 год	24,0 год	
ПКч	0,25	6,7	14,7	18,7	29,3	62,7	0,0
	0,5	13,8	19,1	29,3	37,9	76,6	0,0
	0,75	14,1	24,7	29,8	44,8	78,0	1,3
	1,0	15,3	26,1	30,0	47,5	82,5	2,1
	1,5	16,2	28,0	38,0	49,3	104,0	4,1
	2,0	18,1	35,6	56,7	58,5	123,3	9,3
	3,0	21,6	39,2	57,3	59,5	136,5	12,2
ПКз	0,25	2,9	4,8	11,8	20,6	52,9	0,0
	0,5	5,7	9,8	14,5	24,2	61,4	0,0
	0,75	10,3	19,6	26,6	29,7	70,3	1,5
	1,0	14,9	21,3	27,3	30,8	72,8	2,6
	1,5	15,1	24,3	28,4	32,1	85,4	3,2
	2,0	16,8	28,8	32,5	35,6	101,3	3,7
	3,0	17,8	21,9	33,1	36,9	123,3	6,8

\* - витрати монтморилоніту в складі ПКч та ПКз від маси сухого залишку полімеру

Набухання плівок через 2 години не перевищує 59,5 % для ПКч та 36,9 % для ПКз, а після 24 години рівень набухання у всіх випадках зростає практично вдвічі, що вказує на гідрофільність плівок. Вміст вимивних речовин у полімерних плівках, отриманих з використанням ПКч та ПКз на рівні 0,25-3,0 % від маси полімеру, не перевищує 12,6 % для ПКч та 6,8 % для ПКз, що вказує на міцний зв'язок полімеру з модифікованою дисперсією мінералу та дозволяє спрогнозувати достатню стійкість покриття на шкірі до стирання.

В цілому, введення мінеральних дисперсій монтморилоніту (рис. 4.1, рис. 4.2) в акрилову емульсію підвищує фізико-механічні властивості полімерних плівок за рахунок їх структурування, що є результатом фізичної адсорбції та ймовірних хімічних взаємодій між активними центрами мінералу та функціональними групами азобарвників і полімеру (табл. 4.1).

За рахунок високорозвиненої сорбційної поверхні наночастинки модифікованого монтморилоніту адсорбують полімер, стабілізують його

структуру та підвищують колоїдну стійкість композиції (рис 4.6). Такі полімерні композити будуть ефективні для формування захисного оздоблювального покриття еластичних шкір різного цільового призначення [2, 3, 10, 11].

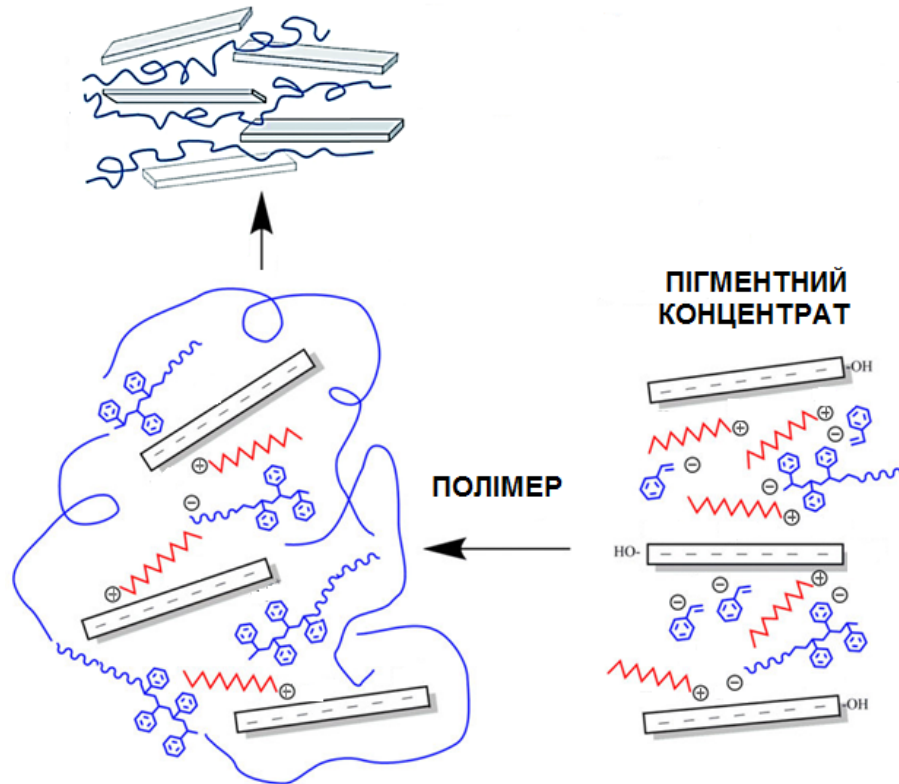


Рис 4.6. Механізм структування полімерної матриці пігментним концентратом на основі монтморилоніту

В цілому, витрати ММТ на рівні 1,5-2,0 % (в перерахунку на масу монтморилоніту від маси сухого залишку полімеру) є оптимальними для створення полімерно-мінеральної композиції і високоякісного покриття на шкірі, стійкого до експлуатаційних навантажень.

#### 4.3 Фізико-механічні та хімічні властивості полімерно-мінеральних композицій та плівок на їх основі для оздоблення шкір

В складі полімерного покриття монтморилоніт здатен покращувати фізико-механічні властивості отриманого покриття, підвищувати його



термостійкість. Все зазначене вказує про перспективність застосування монтморилоніту для створення оздоблювальних композицій для шкір.

Враховуючи результати проведених досліджень, було запропоновані наступні варіанти покривних композицій для оздоблення шкір з використанням пігментних концентратів на основі монтморилоніту та плівкоутворювача Compound VR (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

**Показники хімічного складу покривних фарб для оздоблення**

Варіант покривної фарби	Колір покривної фарби	Вміст сухих залишків, %	В'язкість покривної фарби, сек	Густина, г/см <sup>3</sup>
1	Темно-зелений	20,63	67,3	1,030-1,035
2		21,12	66,0	
3		20,38	64,0	
1	Чорний	20,95	48,3	
2		21,07	42,7	
3		20,37	40,7	
1	Синій	21,08	47,5	
2		20,99	38,0	
3		20,42	37,0	

Приготування покривних фарб виконували шляхом змішування пігментного концентрату з плівкоутворювачем Compound VR у співвідношенні, мас. ч. 1 : 5. Додатково в склад покривних фарб вводили воскову емульсію у кількості 10,0 % від маси плівкоутворювача (варіант 1), казеїн з витратою 10 % від маси мінералу в складі ПК (варіант 2) та казеїн з витратою 20 % від маси мінералу в складі ПК (варіант 3) . Результати хімічного складу покривних фарб представлені в табл. 4.4.

Отримані результати хімічного складу покривних фарб вказують на високий рівень в'язкості. Для покривних фарб темно-зеленого кольору в'язкість становить 67,3-64,0 с, для покривних чорних фарб – 48,3-40,7 с, для синього кольору – 47,5-37,0 с. Висока в'язкість покривних фарб темно-зеленого кольору, ймовірно, зв'язана з характером взаємодії частинок ММТ з аніонними

барвником та з асоціативністю самого барвника. В цілому, вміст сухих залишків та густина покривних фарб майже ідентичні в межах варіантів.

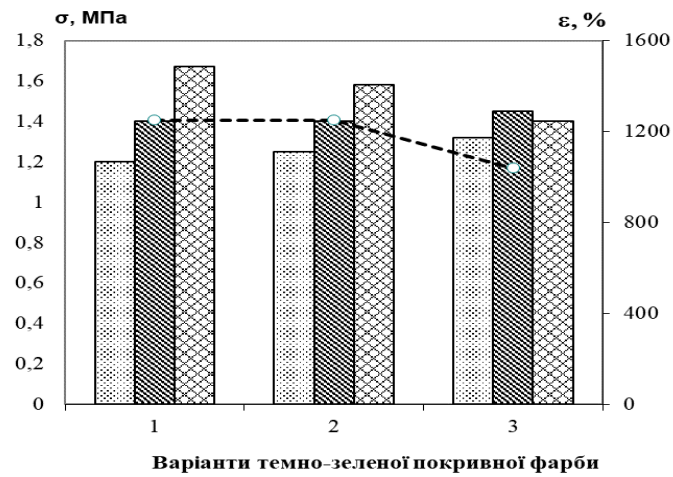
Використання отриманих ПК у складі покривної композиції сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.

За показниками якості покриття, шкіри всіх варіантів оздоблення відповідають вимогам стандарту [12].

Отримання полімерно-мінеральних композицій на основі плівкоутворювача Compond VR та ПК в кількості 1,5-2,0 % в перерахунку на сухий мінерал та від маси сухого залишку полімеру підвищує фізико-механічні властивості покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію [9, 10].

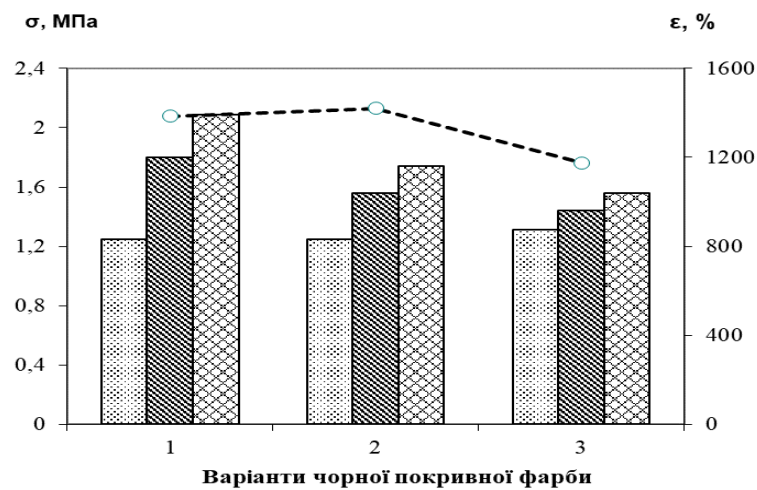
Фізико-механічні показники покривних плівок на основі полімерно-мінеральних композицій представлені на рис. 4.6 – 4.8.

Результати досліджень фізико-механічних властивостей плівок покривних фарб вказують, що введення в склад казеїну (варіант 3) зменшує міцність покривних плівок для темно-зеленої плівки на 16,6 %, для чорної – на 25 %, для синьої на 3,8 %. При цьому відносне видовження при розриві знижується для темно-зеленої плівки на 16,8 %, для чорної – 17,3 %, для синьої – 12,1 %. Це може бути пояснено тим, що присутність казеїну в покривних фарбах підвищує твердість плівки, що викликає зміни фізико-механічних властивостей покривних плівок. Часткова присутність казеїну (варіант 2) для темно-зеленої покривної плівки практично не впливає на фізико-механічні властивості. Для чорної покривної плівки при незначному зростанні відносного видовження на 2,5 % зменшується міцність плівки на 16,7 %. У випадку синьої покривної плівки (за варіантом 2) значне зменшення межі міцності на 11 % супроводжується збереженням відносного видовження на рівні 1050 МПа.



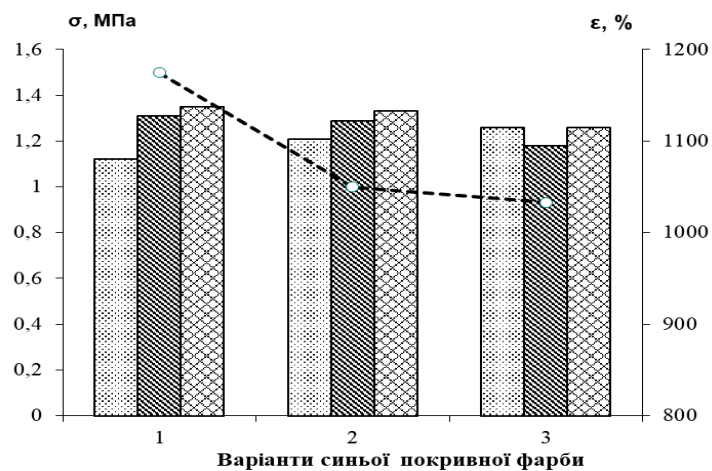
1 -  $\sigma_{100}$ , МПа; 2 -  $\sigma_{300}$ , МПа; 3 -  $\sigma_p$ , МПа.

Рис. 4.6 Фізико-механічні властивості плівок зеленої покривної фарби



1 -  $\sigma_{100}$ , МПа; 2 -  $\sigma_{300}$ , МПа; 3 -  $\sigma_p$ , МПа.

Рис. 4.7 Фізико-механічні властивості плівок чорної покривної фарби



1 -  $\sigma_{100}$ , МПа; 2 -  $\sigma_{300}$ , МПа; 3 -  $\sigma_p$ , МПа.

Рис. 4.8 Фізико-механічні властивості плівок синьої покривної фарби

Слід відмітити, що за експлуатаційними показниками покривні фарби розробленого складу можуть бути використанні без додавання казеїну або інших структуруючих агентів та дозволять створити еластичне покриття на шкірах, що підтверджено модельними дослідженнями (підрозділ 4.1, рис. 4.3).

Порівняльний аналіз фізико-механічних показників покривних плівок на основі різнофункціональних полімерів акрилового – SMITCRYL2100, поліуретанового – PUR 3365 FF та Compound VR – суміш акрилового та поліуретанового плівкоутворювачів (табл. 4.9) дозволить обґрунтувати вибір типу плівкоутворювача з урахуванням встановленого (підрозділ 4.1) впливу пігментного концентрату на основі монтморилоніту.

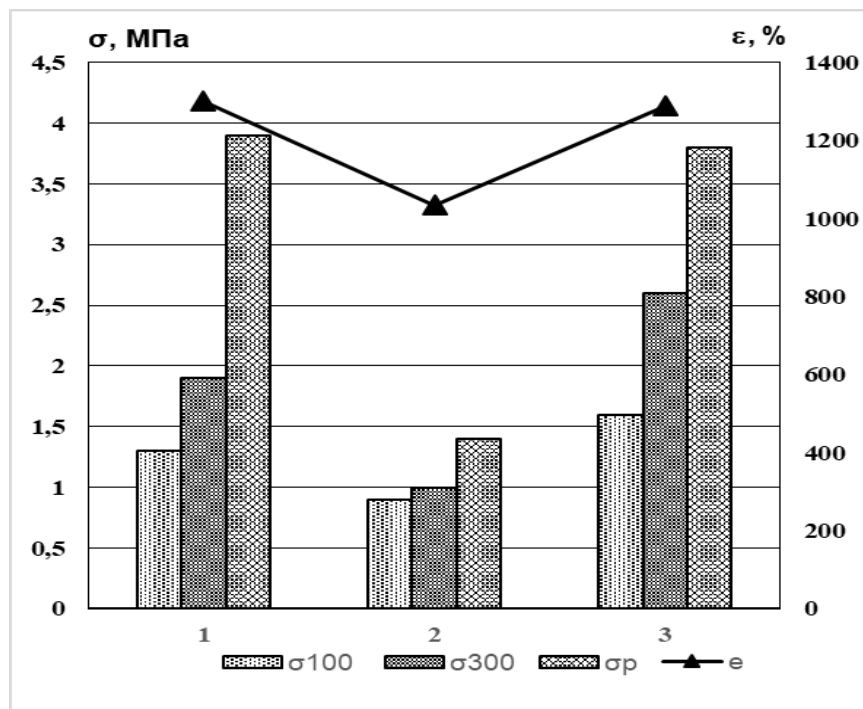


Рис. 4.9 Фізико-механічні властивості плівок різнофункціональних полімерів SMITCRYL2100; 2– PUR 3365 FF; 3 – Compound VR

Згідно представлених на рис. 4.9 результатів, встановлено, що поліуретановий плівкоутворювач PUR 3365 FF характеризується значною жорсткістю порівняно з акриловим плівкоутворювачем SMITCRYL2100 та суміш акрилового та поліуретанового плівкоутворювачів Compound VR. Це підтверджено рівнем показників міцності (σ при видовженні 100 % та 300 % та

також при розриві) та показником відносного видовження  $\varepsilon$ . Плівкоутворювач SMITCRYL2100 формує м'яку та високоеластичну плівку з значним рівнем межі міцності при розриві 3,9 МПа. Вищі показники міцності при видовженні 100 % та 300 % характерні для плівок, утворених з використанням плівкоутворювача Compound VR. Даний плівкоутворювач формує плівки, які мають більш рівномірний «відгук» на видовження під час напруження. До того ж, введення ПК на основі монтморилоніту підвищує рівень міцності плівок при видовженні, знижує рівень показників міцності та видовження 100 % та 300 %, та знижує рівень міцності при розриві. При цьому рівень еластичності падає несуттєво – з 1280 % до 1175 % в разі формування покривних плівок чорного кольору (рис 4.7). Тобто, плівки, отримані на основі Compound VR та ПК здатні формувати оздоблювальне покриття на шкірі, яке буде витримувати навантаження та мати достатній рівень еластичності. Відповідно шкіри не будуть характеризуватись жорсткістю лицьової поверхні і матимуть хороші органолептичні властивості [11, 13-15].

В цілому, застосування забарвлених дисперсій монтморилоніту та пігментних концентратів на їх основі дозволяє цілеспрямовано регулювати технологічні процеси виробництва шкіри, пов'язані із наданням необхідної кольорової гамми, рівня і глибини забарвлення та його стійкості до зовнішніх впливів.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Досліджено фізико-механічні властивості полімерних плівок в результаті застосування пігментних концентратів на основі забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту для формування полімерно-мінерального покриття шкір.

2. Встановлено, що введення до акрилового плівкоутворювача забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей полімерних плівок. Максимальний рівень міцності плівок досягається при витратах 1,5–2,0 % монтморилоніту в складі

пігментного концентрату від сухого залишку полімеру, що підтверджено зростанням втричі модуля еластичності та межі міцності полімерно-мінеральних плівок, а також зниженням на 11,5 % видовження при розриві.

3. Показано, що в результаті формування полімерно-мінерального покриття за температури 60 °C відбувається посилення ефекту структурування полімеру, що підтверджено підвищенням на 40 % межі міцності плівок і зниження на 10 % їх видовження при розриві. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок для оздоблення шкір обумовлено ймовірними хімічними взаємодіями між активними центрами мінералу та функціональними групами азобарвників і полімеру, що опосередковано доведено рівнем вмісту водовимивних речовин.

4. Підвищення фізико-механічних властивостей полімерних плівок за рахунок їх структурування модифікованим монтморилонітом є результатом фізичної адсорбції та ймовірних хімічних взаємодій між активними центрами мінералу та функціональними групами азобарвників і полімеру, що, ймовірно, пов'язано з утворенням відносно міцних координаційних зв'язків полімеру з активними функціональними центрами базальних поверхонь ММТ-Si-O<sup>-</sup> та Si-OH.

5. Представлено механізм структурування полімерної матриці пігментним концентратом на основі монтморилоніту, згідно якого високорозвинена сорбційна поверхня модифікованого монтморилоніту сприяє адсорбції полімеру, стабілізує його структуру та підвищує колоїдну стійкість покривної композиції.

6. Показано, що застосування забарвлених дисперсій монтморилоніту та пігментних концентратів на їх основі підвищує фізико-механічні властивості покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію, сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.

#### Список використаних джерел до розділу 4

1. Касьян Е. Є. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри. Київ : Освіта України, 2019. 178 с.
2. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Товари і ринки*. 2020. № 2. С. 97-109.
3. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena. The acrylic/montmorillonite nanocomposites for leather finishing. ICAMS Proceedings of the International Conference on Advanced Materials And Systems. 2020. С. 43-48.
4. Отрошко В. А., Мокроусова О. Р., Мережко Н. В. Взаємодія колагену дерми з мінеральними та полімерними сполуками. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 2/4(28). С. 48-54.
5. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій. *Вісник КНУТД*. 2010. № 4. С. 256–264.
6. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підруч. для студ. вищих навч. закл. Київ : КДУТД, 1996. 744 с.
7. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія. Ч. 1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.
8. Жалдак М. П., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Інноваційні підходи до підвищення екологічності виробництва натуральних шкір. II Міжнародної науково-практичної конференції «Глобалізаційні виклики розвитку національних економік», (19-21 жовтня 2021 р., м. Київ). С. 405-408.
9. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. Пластифікація акрилового полімеру модифікованою дисперсією монтморилоніту / збірник наукових праць за матеріалами III (дистанційної) Міжнародної наукової

конференції «Advanced Polymer Materials and Technologies», (14-15 квітня 2020 р., Київ, Україна). Київ : КНУТД. 2020. С. 54-59.

10. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Властивості полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір / Матеріали I-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасна товарознавча експертиза: теоретичні розробки, практичний досвід, проблеми і перспективи тези доповідей» (30 вересня 2021 року Львів, Україна). 2021. С. 59-62.

11. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Перспективи полімерно-мінерального оздоблення натуральних шкір / збірник тез доповідей XVIII Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (18-19 квітня 2019 року, м. Київ, КНУТД). Київ. С. 409-410.

12. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1995. 14 с. (Національний стандарт України).

13. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту / збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія», (14-15 травня 2020 року, Київ, КНУТД). Київ : КНУТД, 2020. С. 30.

14. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : колективна монографія ; за ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ успіху, 2020. С. 305-314.

15. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування експлуатаційних властивостей взуттєвого велюру у фарбувальних процесах II Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання експертної та оціночної діяльності» 25–26 листопада 2021 р., Старобільськ – Полтава). С. 44-46.



## РОЗДІЛ 5

### ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР З ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНИМ ОЗДОБЛЕННЯМ

#### 5.1 Моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір та оптимізація складу покривної композиції

Покривне оздоблювання шкір виконує головне завдання – виробництво шкір сучасного зовнішнього вигляду, м'яких та еластичних, приємних на дотик, з високими експлуатаційними властивостями. Ефективність покривного оздоблювання шкір, головним чином, визначається якістю та підбором плівкоутворювальних матеріалів і пігменту, на що і направлене дане дослідження [1].

Моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір здійснено шляхом оптимізації складу покривної композиції на основі плівкоутворювачів та пігментного концентрату [2].

Для досліджень використано метод симплексно-решітчастого планування, опис якого представлено у *n*-розділі 2.4.

Для досліджень були приготовлені покривні композиції, що включали пігментний концентрат та плівкоутворювачі.

В якості плівкоутворювачів використано плівкоутворювач із високими модулем еластичності (м'який полімер) та із низьким модулем еластичності (твердий полімер). Таке поєднання забезпечує формування покриття із необхідним рівнем експлуатаційних властивостей, що характеризується високою адгезією покриття до шкіри, стійкістю до сухого та мокрого тертя, еластичністю та міцністю.

Як м'який полімер обрано поліакрилат SMITCRYL 2100 (Smit & Zoon) – високоеластичний, гнучкий, з високою покривною здатністю, покриття з якого характеризується стійкістю до дії води та до появи тріщин за низьких температур, а також твердий поліуретан PUR 3365 FF (Codyeco, Smit & Zoon

companu) – високоміцний, стійкий до фізико-механічних навантажень, тертя та зношування.

Для отримання оздоблювальної покривної композиції використано пігментний концентрат на основі модифікованого монтморилоніту (розділ 3) [3].

При вивченні властивостей суміші, які залежать лише від співвідношення компонентів, факторний простір представляє собою правильний симплекс [4-6]. Для таких систем виконується співвідношення за рівняння 1, коли сума відносних концентрацій усіх компонентів суміші дорівнює одиниці. При цьому відносна концентрація кожного компонента змінюється від 0 до 1, тобто в межах 0-100 %.

Відомо [7, 8], що значний вміст пігменту в покритті спричиняє зростання його жорсткості, однак недостатній вміст негативно позначається на криючій здатності покриття. Тому обрано наступні інтервали зміни концентрації компонентів у досліджуваній композиції [2, 9-11]: пігменту ( $x_1$ ) – 0-30 %, твердого плівкоутворювача (PUR 3365 FF) ( $x_2$ ) – 0-100 %, м'якого плівкоутворювача (SMITCRYL 2100) ( $x_3$ ) – 0-100 %. В якості функцій відгуку вибрано наступні показники покривних плівок:  $Y_1$  – модуль еластичності при 100 %-му видовженні, МПа;  $Y_2$  – межа міцності при розтягуванні, МПа;  $Y_3$  – відносне видовження при розриві, %;  $Y_4$  – адгезія покриття до шкіри, Н/м;  $Y_5$  – стійкість покриття до мокрого тертя, оберти.

При наявності обмежень зміни концентрацій деяких компонентів (наприклад, пігменту) в суміші локальна область на діаграмі представляє собою неправильний симплекс. У цьому випадку проводиться перенормування і склади в вершинах локального симплекса приймаються за псевдокомпоненти ( $z_1, z_2, z_3$ ) так, щоб виконувалась умова (рівняння 2.2, підрозділ 2.4). Планування експерименту і отримання його математичної моделі виконували в системі координат псевдокомпонентів. Для проведення експерименту виконували перехід від псевдокомпонентів  $z_1$  до початкових компонентів  $x_1$ . План експерименту і значення функцій відгуку наведені в табл. 5.1.

## Характеристика плану експерименту

Номер дослід у	План						Y <sub>1</sub> ,	Y <sub>2</sub> ,	Y <sub>3</sub> ,	Y <sub>4</sub> ,	Y <sub>5</sub> ,
	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	МПа	МПа	%	Н/м	Оберти
1	1	0	0	30	0	70	9,6	9,7	110	160	40
2	0	1	0	0	100	0	2,1	12,6	990	320	120
3	0	0	1	0	0	100	0,43	4,8	1285	160	230
4	0,7236	0,2764	0	21,71	27,64	50,65	4,9	5,9	250	180	20
5	0,2764	0,7236	0	8,29	72,36	19,35	2,8	6,3	625	240	50
6	0,7236	0	0,2764	21,71	0	78,29	4,1	10	610	200	20
7	0,2764	0	0,7236	8,292	0	91,71	1,34	5,1	750	320	40
8	0	0,7236	0,2764	0	72,36	27,64	1,63	7,1	825	225	80
9	0	0,2764	0,7236	0	27,64	72,36	0,8	4,35	1070	230	130
10	0,3333	0,3333	0,3334	10,00	33,33	56,67	2,03	6,35	690	195	40
11	0,22	0,56	0,22	6,6	56	37,4	2,0	6,6	915	290	40
12	0,44	0,12	0,44	13,2	12	74,8	2,4	8,4	700	290	20

В якості моделі для трикомпонентної системи використаний поліном третього порядку (формула 2.3, *n*-розділ 2.4). Отримані моделі вихідних змінних мають вигляд:

$$Y_1 = 9,6z_1 + 2,1z_2 + 0,43z_3 - 9,9998z_1z_2 - 11,475z_1z_3 - 0,25z_2z_3 - 7,0102z_1z_2(z_1-z_2) - 7,4955z_1z_3(z_1-z_3) + 0,46498z_2z_3(z_2-z_3) + 10,814z_1z_2z_3 \quad (5.1)$$

$$Y_2 = 9,7z_1 + 12,6z_2 + 4,8z_3 - 25,25z_1z_2 + 1,5z_1z_3 - 14,875z_2z_3 + 5,0138z_1z_2(z_1-z_2) + 15,142z_1z_3(z_1-z_3) - 4,1265z_2z_3(z_2-z_3) + 43,425z_1z_2z_3 \quad (5.2)$$

$$Y_3 = 100z_1 + 990z_2 + 1285z_3 - 537,49z_1z_2 - 62,499z_1z_3 - 949,99z_2z_3 + 128,62z_1z_2(z_1-z_2) + 2179,8z_1z_3(z_1-z_3) - 632,12z_2z_3(z_2-z_3) + 1905,1z_1z_2z_3 \quad (5.3)$$

$$Y_4 = 160z_1 + 320z_2 + 160z_3 - 150z_1z_2 + 499,99z_1z_3 - 62,499z_2z_3 + 64,579z_1z_2(z_1-z_2) - 670,83z_1z_3(z_1-z_3) - 427,95z_2z_3(z_2-z_3) - 1357,5z_1z_2z_3 \quad (5.4)$$

$$Y_5 = 40z_1 + 120z_2 + 230z_3 - 225z_1z_2 - 524,99z_1z_3 - 349,99z_2z_3 + 32,289z_1z_2(z_1-z_2) + 363,19z_1z_3(z_1-z_3) - 4,5169z_2z_3(z_2-z_3) + 869,95z_1z_2 \quad (5.5)$$

Адекватність отриманих рівнянь (5.1-5.5) перевіряли за допомогою *t*-критерію Стюдента, використовуючи 2 контрольні точки (номер дослідів 11-12) плану експерименту (табл. 5.1). При кількості дослідів  $N=12$ , числі паралельних дослідів  $n=5$  і рівні значимості  $p=0,05$  табличне значення критерію

Стьюдента  $t_T=2,17$ . Для всіх контрольних точок  $t$ -співвідношення менше табличного, тобто моделі (5.1-5.5) є адекватними [2, 4-6].

З метою вивчення впливу складу оздоблювальної покривної композиції на властивості покриття виконані відповідні розрахунки значень вихідних змінних та побудовані криві рівних значень показників покриття на площині правильного симплекса в системі координат псевдокомпонентів (рис. 5.1).

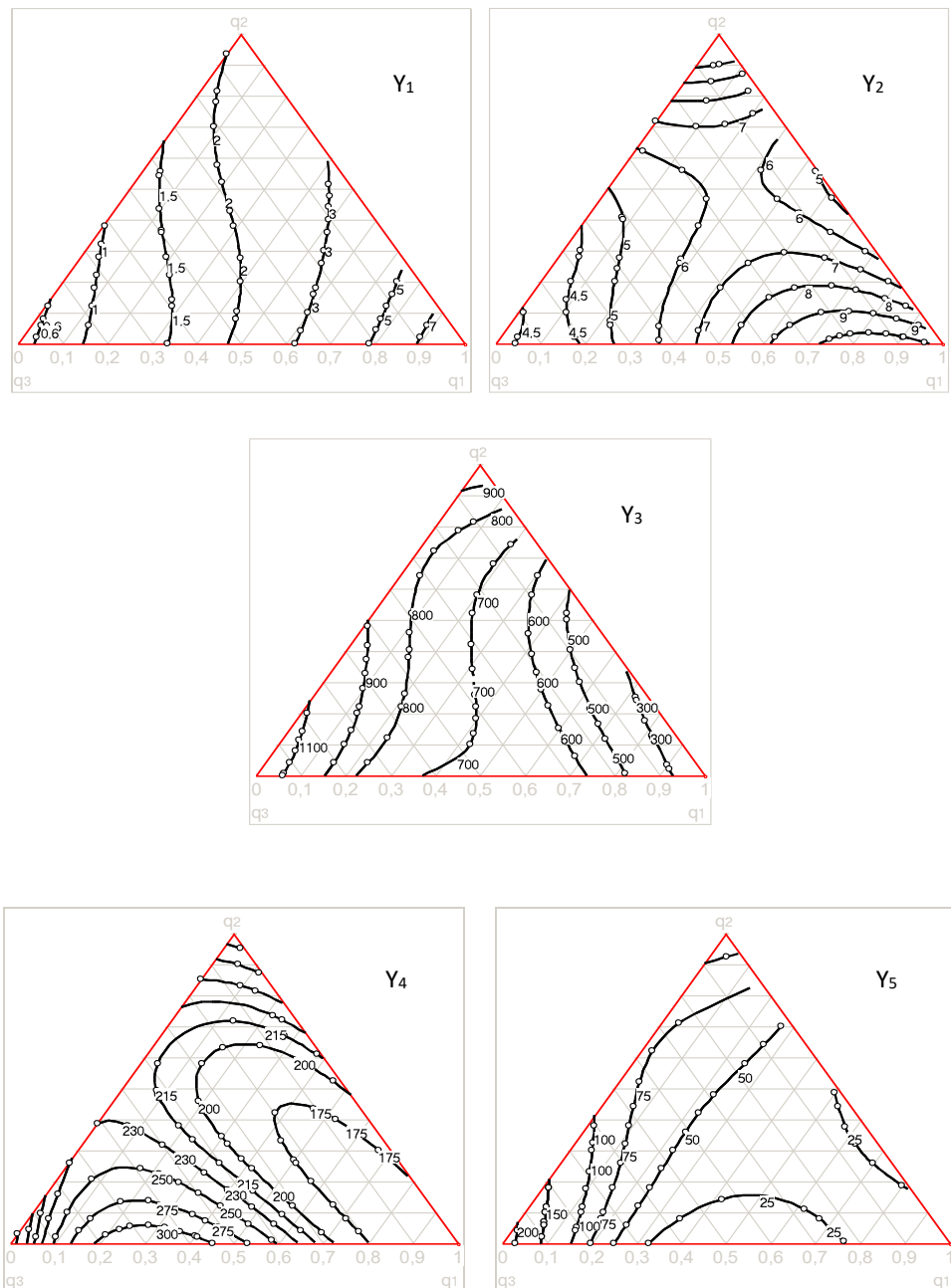


Рис. 5.1 Криві рівних значень показників покриття для вихідних змінних:  $Y_1$  – модуль еластичності при 100 %-му видовженні, МПа;  $Y_2$  – межа міцності при розтягуванні, МПа;  $Y_3$  – відносне видовження при розриві, %;  $Y_4$  – адгезія покриття до шкіри, Н/м;  $Y_5$  – стійкість покриття до мокрого тертя, оберти.

Для практичного використання результатів аналізу регресійних моделей виконували перехід від псевдокоординат до натуральних змінних за допомогою формул переведення координат із однієї системи в іншу [2, 4]. Використовуючи розраховані формули зв'язку між координатами  $z_i$  і  $x_i$ :

$$x_1 = 0,3 z_1; \quad x_2 = z_2; \quad x_3 = 1 - 0,3 z_1 - z_2 = 1 - x_1 - x_2;$$

можна визначити оптимальні співвідношення компонентів покривної композиції в початкових (натуральних) координатах та оптимальні значення кожної вихідної змінної  $Y_{opt}$ .

Як видно з рівнянь (5.1–5.5), усі компоненти покривної фарби впливають на якість оздоблювального покриття шкір. Пігмент на основі монтморилоніту підвищує міцність плівок і знижує їх видовження, помітно впливає на адгезію покриття і знижує його стійкість до мокрого тертя.

Задачу оптимізації процесів, що характеризуються декількома відгуками, як правило, зводять до оптимізації за одним критерієм з обмеженнями у вигляді рівнянь та нерівностей. В залежності від поверхні відгуку та характеру обмежень для оптимізації використовують ряд методів. Одним з найбільш вдалих способів вирішення задачі оптимізації з великою кількістю відгуків є використання у якості узагальненого критерію оптимізації так званого критерію Харингтона або узагальненої функції бажаності  $D$ , а також методу справедливого компромісу.

Для побудови узагальненої функції бажаності  $D$  перетворювали вимірні значення відгуків у безрозмірну шкалу бажаності  $d$  за допомогою методу кількісних оцінок з інтервалом значень бажаності від нуля до одиниці. Значення  $d=0$  (або  $D=0$ ) відповідає абсолютно неприйнятному значенню даного відгуку;  $0,63-0,79$  = хорошому;  $0,80-0,99$  = дуже хорошему значенню; а  $d=1$  (або  $D=1$ ) = найкращому значенню відгуку, причому подальше його покращання або неможливе, або не має рації [5].

Як видно з рис. 5.2, узагальнююча функція бажаності  $D$  має максимальне значення  $D=0,60-0,65$  в означеній області симплекса, що характеризує цю ділянку симплексу як область оптимальних значень вихідних змінних, і

дозволяє провести оптимізацію складу покривної композиції з високою достовірністю.

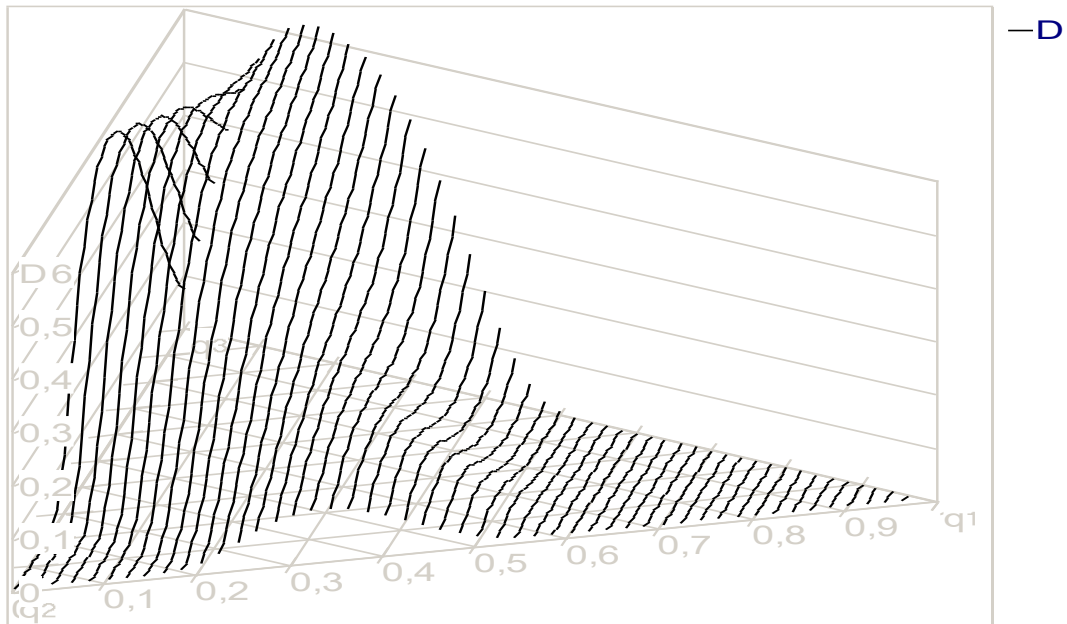


Рис. 5.2 Узагальнена функція бажаності

Якщо певний процес описують декількома рівняннями регресії і важливими є результати кількох вихідних змінних, то у цьому випадку слід вирішувати компромісну задачу – визначати екстремальне значення однієї вихідної змінної за умови обмежень, що накладаються на інші та на границі областей дослідження (метод справедливого компромісу). Оптимум параметрів, що досягається при виконанні таких умов, як правило, називають умовним або відносним, а область параметрів процесу, в межах якої отримують вихідні змінні, що задовольняють усім зазначеним вимогам, – раціональною чи компромісною областю [5].

Особливістю такого методу оптимізації є те, що змінюючи границі обмежень вихідних змінних, можна регулювати співвідношення компонентів покривної композиції з метою отримання вихідних змінних з урахуванням технологічних вимог до формування покриття на шкірах певного асортименту, тобто регулювати, а точніше, моделювати показники якості покриття різних видів шкір.

Визначення оптимального складу покривної композиції проводили шляхом багатокритеріальної оптимізації графічним методом за кривими рівних значень показників покриття  $Y_1 - Y_5$  на площині правильного симплексу (рис. 5.3).

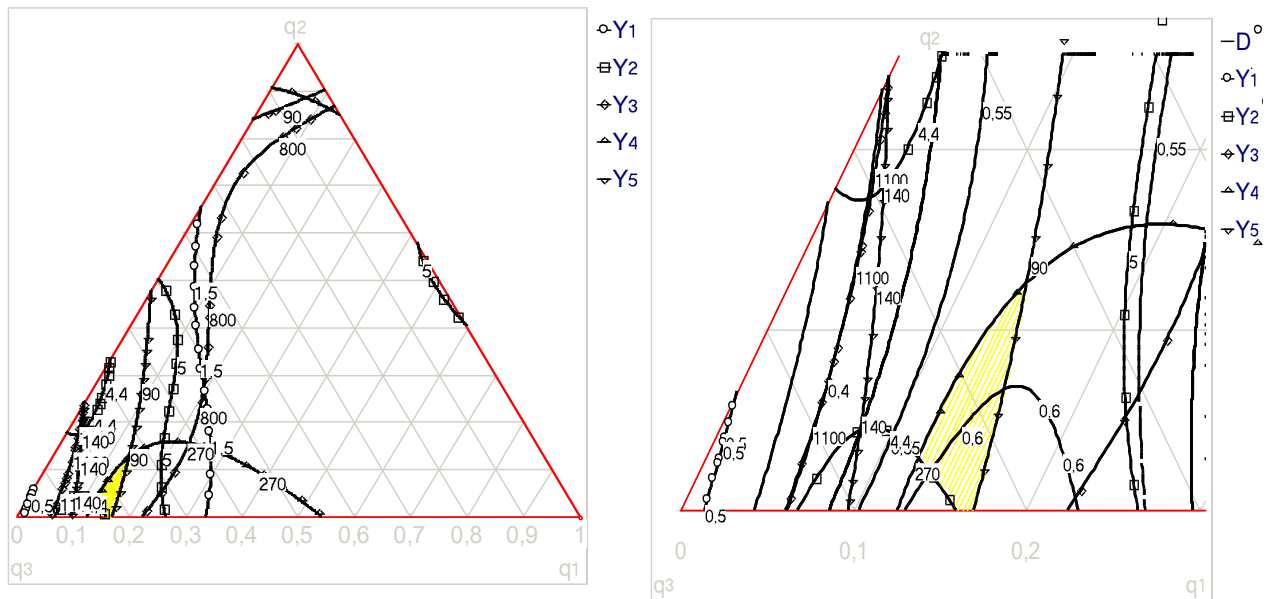


Рис. 5.3 Область оптимальних значень вихідних змінних:

$Y_1$ -модуль еластичності при 100 %-му видовженні, МПа;  $Y_2$  – межа міцності при розтягуванні, МПа;  $Y_3$  – відносне видовження при розриві, %;  $Y_4$  – адгезія покриття до шкіри Н/м;  $Y_5$  – стійкість покриття до мокрого тертя, оберти

Враховуючи особливі вимоги до покриття шкір для верху взуття, а саме високі міцність, адгезію до шкіри та стійкість до мокрого тертя, на вихідні змінні були накладені наступні обмеження мінімальних і максимальних значень:  $Y_1=0,5-1,5$  МПа;  $Y_2=4,4-5,0$  МПа;  $Y_3=800-1100$  %;  $Y_4=270-300$  Н/м;  $Y_5=90-140$  обертів.

У результаті проведеної оптимізації отримано оптимальні (раціональні) співвідношення компонентів покривної композиції, що забезпечують покривній плівці необхідні якісні показники [2]. Оптимальний склад покривної композиції (%):

- пігментний матеріал – 4,5 - 5,0;
- уретановий плівкоутворювач PUR 3365 FF – 3,0 - 5,0;
- акриловий плівкоутворювач SMITCRYL 2100 – 90,0 - 92,5.

Використання даного складу покривної композиції забезпечує формування покриття на шкірі з наступними показниками якості:  $Y_1=0,96 - 1,06$  МПа;  $Y_2=4,4-4,5$  МПа;  $Y_3=900-915$  %;  $Y_4=280-290$  Н/м;  $Y_5=100-110$  обертів (рис. 5.3).

Для підтвердження результатів оптимізації складу покривної фарби було приготовлено покривну фарбу оптимального складу та проведено оздоблення лицьової поверхні шкір. Результати досліджень якості оздоблювального покриття шкіри наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

### Показники якості покриття шкір

№п/п	Показники якості покриття	Значення	
		розрахункове	експериментальне
1	Модуль еластичності $\sigma_{100}$ , МПа	0,98	1,1
2	Межа міцності при розтягуванні $\sigma_p$ , МПа	4,48	4,65
3	Відносне видовження при розриві, $\varepsilon$ %	915	905
4	Адгезія покриття до шкіри, Н/м: - сухої - мокрої	285 –	300 185
5	Стійкість покриття до: - мокрого тертя, обертів - багаторазового вигину, тис. вигинів	100 –	110 < 100000
6	Повітропроникність, $\text{см}^3/\text{см}^2 \times \text{год}$	–	42,3
7	Рівномірність забарвлення, балів	–	5
8	Стійкість забарвлення до мокрого тертя, бал	–	5

Таким чином, отримані експериментальні дані корелюють з розрахунковими даними математичного моделювання, що підтверджує достовірність результатів моделювання і свідчать про високу якість досліджуваного покриття на шкірі. Незначна відмінність експериментальних і розрахункових показників якості покриття може бути пов'язана з умовами формування покривної плівки.



## 5.2 Оцінювання якості покриття та шкір з полімерно-мінеральним оздобленням

За результатами оптимізації складу покривної фарби [2] було проведено оздоблення шкір покривними композиціями чорного та темно-зеленого кольорів [3, 7] на основі забарвленого монтморилоніту як пігментного концентрату та оцінено показники якості отриманих шкір.

Дослідження впливу покриття розробленого складу на експлуатаційні властивості шкір дало змогу встановити високий рівень адгезії покриття до мокрої та сухої шкіри, стійкість до мокрого тертя та до багаторазових вигинів, високу криючу здатність при мінімальних витратах покривної фарби [8].

Результати досліджень якості покриття шкіри наведені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

### Показники якості покриття та оздоблених шкір

№п/п	Показники якості покриття	Колір покриття		
		Чорний	Темно-зелений	ДСТУ 2726-94
4	Адгезія покриття до шкіри, Н/м: – сухої – мокрої	380 205	360 190	100/200 50/100
5	Стійкість покриття до: – мокрого тертя, обертів – багаторазового вигину, бали	390 5	385 5	60 >3
6	Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ×год	42,3	41,5	–
7	Рівномірність забарвлення, балів	5	5	–
8	Стійкість забарвлення до мокрого тертя, бал	5	5	–
9	Криюча здатність покриття, г/м <sup>2</sup>	33,7	33,8	–
10	Товщина покривної плівки, г/м <sup>2</sup>	13,5	15,1	–

Характерною особливістю покриття за розробленими рецептурами є висока криюча здатність покриття. При мінімальних витратах покривної фарби на рівні 33,7-33,8 г/м<sup>2</sup> вдається досягти повного рівномірного забарвлення поверхні шкіри. При цьому досягається мінімальна товщина покривної плівки та висока рівномірність забарвлення покриття на рівні 5 максимальних балів.

Слід вказати на достатньо високий рівень повітропроникності для шкір після полімерно-мінерального оздоблення, що вказує на підвищені гігієнічні властивості. Оскільки присутність мінеральної складової в полімерній композиції та отримання ексфоліативного типу композиту дозволяє уникнути створення монолітного полімерного шару покриття на поверхні шкіри.

Покриття темно-зеленого кольору характеризуються адгезією до сухої шкіри на рівні 360 Н/м, до мокрої – 190 Н/м та високою стійкістю до мокрого тертя на рівні 385-390 обертів, що залежить від характеру взаємодії частинок монтморилоніту з аніонним барвником та від рівня структурування та пластифікації покривної фарби на основі плівкоутворювачів. Формування чорного покриття на шкірі характеризується високими значеннями адгезії до сухої та мокрої шкіри на рівні 380 Н/м та 205 Н/м, показники для темно-зеленого покриття дещо нижчі, але не суттєво – 360 Н/м та 190 Н/м для відповідного виду адгезії, що, в цілому, задовольняє вимоги стандартів.

Аналіз отриманих показників вказує на формування тонкошарового рівномірно забарвленого покриття з високим рівнем повітропроникності та експлуатаційної стійкості, що вказує на доцільність застосування запропонованих складів полімерно-мінерального покриття для формування оздоблювальної плівки на лицьовій поверхні натуральних шкір. Зазначене покриття дозволить посилити ефект «натуральності» поверхні шкір, проявить її об'ємність, зернистість та наповненість мереживки. При цьому високий рівень адгезії покриття до поверхні шкір, еластичність та міцність плівки на основі полімерно-мінеральної композиції створює високоякісне покриття та забезпечує його стійкість до багаторазових згинів і мокрих навантажень.

В цілому, можна зробити висновок, що використання пігментних концентратів на основі модифікованого монтморилоніту дає змогу отримати високоякісне покриття на шкірі з хорошими експлуатаційними показниками при зменшених витратах покривної фарби при оздобленні.

### 5.3 Комплексний показник якості шкір з полімерно-мінеральним оздобленням

Для оцінки рівня якості шкір для верху взуття було обрано показники, які можна віднести до різних груп споживних властивостей шкір, фізичних, функціональних та гігієнічних, а саме:

- 1) адгезія покриття до сухої шкіри ( $x_1$ );
- 2) адгезія покриття до мокрої шкіри ( $x_2$ );
- 3) стійкість покриття до багаторазового вигину ( $x_3$ );
- 4) стійкість покриття до мокрого тертя ( $x_4$ );
- 5) стійкість покриття до сухого тертя ( $x_5$ );
- 6) криюча здатність покриття ( $x_6$ );
- 7) товщина покривної плівки ( $x_7$ );
- 8) повітропроникність шкіри ( $x_8$ );
- 9) напруження під час появи тріщин лицьового шару ( $x_9$ );
- 10) видовження під час напруження 10 МПа ( $x_{10}$ );

Визначення коефіцієнтів вагомості вище зазначених показників якості було проведено за результатами анкетування експертів. Експертний метод оцінки якості шкір для верху взуття ґрунтується на узагальненні думок висококваліфікованих спеціалістів-експертів, які володіють знаннями щодо факторів формування якості шкір, технології їх виготовлення, їх асортименту, методів оцінки і контролю якості, вимог та потреб споживачів [12, 13]. Тому для встановлення рангів показників якості було сформовано експертну групу із товарознавців-науковців, практиків та фахівців у сфері виробництва шкір, складу якої представлено в Додаток Д.

Експертна оцінка показників якості проводилася відповідно до рекомендованих методик [12, 13].

Для визначення коефіцієнтів вагомості показників якості шкір для верху взуття та розрахунку коефіцієнту конкордації (ступеню погодженості думок

експертів) використовувався метод ранжування, згідно з методикою, рекомендованою рядом вчених [12-16].

Оцінка рангів показників якості шкір для верху взуття здійснювалась за десятибальною шкалою, де 1-му балу відповідає показник, вагомість якого, на думку експерта, є найменшою, а 10-ти балам – найвагоміший показник якості. Експерти розподіляли ранги між показниками по мірі зменшення їх важливості, – цифрами в порядку їх спадання аж до останнього, найменш важливого з усіх показників, якому присвоюється ранг 1. Експертним методом було визначено коефіцієнти вагомості кожного з показників якості, враховуючи, що їх сума є величиною постійною і приймається рівною одиниці, тобто коефіцієнт вагомості кожного окремого показника знаходяться в інтервалі від 0 до 1.

Результати ранжування показників якості та статистичної обробки результатів анкетного опитування наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

### Результати ранжування та коефіцієнти вагомості показників якості шкір

Експерт	Показник якості									
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>
1	10	7	9	8	6	5	2	3	4	1
2	9	8	10	7	5	6	1	4	3	2
3	10	7	8	9	5	6	2	4	3	1
4	10	7	9	8	5	6	2	3	4	1
5	10	8	9	7	5	6	1	3	4	2
6	9	7	10	8	6	5	1	4	3	2
7	10	8	9	7	5	6	1	4	3	2
8	10	9	7	8	5	6	2	4	3	1
9	9	8	10	7	6	5	2	4	3	1
10	10	8	9	7	6	5	2	3	4	1
S <sub>i</sub>	97	77	90	76	54	56	16	36	34	14
S <sub>i</sub> - $\bar{S}$	42	22	35	21	-1	1	-39	-19	-21	-41
(S <sub>i</sub> - $\bar{S}$ ) <sup>2</sup>	1764	484	1225	441	1	1	1521	361	441	1681
j <sub>i</sub>	0,176	0,140	0,164	0,138	0,098	0,102	0,029	0,065	0,062	0,025

Примітка: S – сума рангових оцінок експертів по кожному показнику; S<sub>i</sub>- $\bar{S}$  – відхилення від середньої величини сумарних рангів; j<sub>i</sub> – коефіцієнт вагомості показника.

Сума рангових оцінок експертів по кожному показнику визначалася за формулою (5.1).

$$S_i = \sum_{j=1}^m R_{ji}, \quad (5.1)$$

де  $S_i$  – сумарний ранг  $i$ -го показника;

$m$  – кількість експертів;

$R_{ji}$  – ранг  $i$ -го показника, проставлений кожним окремим експертом.

$$\begin{aligned} S_1 &= 10+9+10+10+10+9+10+10+9+10=97 & S_6 &= 5+6+6+6+6+5+6+6+5+5=56 \\ S_2 &= 7+8+7+7+8+7+8+9+8+8=77 & S_7 &= 2+1+2+2+1+1+1+2+2+2=16 \\ S_3 &= 9+10+8+9+9+10+9+7+10+9=90 & S_8 &= 3+4+4+3+3+4+4+4+4+3=36 \\ S_4 &= 8+7+9+8+7+8+7+8+7+7=76 & S_9 &= 4+3+3+4+4+3+3+3+3+4=34 \\ S_5 &= 6+5+5+5+5+6+5+5+6+6=54 & S_{10} &= 1+2+1+1+2+2+2+1+1+1=92 \end{aligned}$$

Середню суму рангів для всіх показників визначається за формулою (5.2).

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i, \quad (5.2)$$

де  $\bar{S}$  – середня сума рангів для всіх показників;

$S_i$  – сумарний ранг  $i$ -го показника

$m$  – число експертів;

$n$  – число показників.

$$\bar{S} = (97+77+90+76+54+56+16+36+34+14)/10 = 55$$

Розрахувавши середнє значення величини сумарних рангів визначили відхилення для кожного з обраних показників:

$$\begin{aligned} S_1 - \bar{S} &= 97 - 55 = 42 & S_6 - \bar{S} &= 56 - 55 = 1 \\ S_2 - \bar{S} &= 77 - 55 = 22 & S_7 - \bar{S} &= 16 - 55 = -39 \\ S_3 - \bar{S} &= 90 - 55 = 35 & S_8 - \bar{S} &= 36 - 55 = -19 \\ S_4 - \bar{S} &= 76 - 55 = 21 & S_9 - \bar{S} &= 34 - 55 = -21 \\ S_5 - \bar{S} &= 54 - 55 = -1 & S_{10} - \bar{S} &= 14 - 55 = -41 \end{aligned}$$

Значення відхилення для кожного з розрахованих показників підносили до квадрату:

$$(S_1 - \bar{S})^2 = (-42)^2 = 1764$$

$$(S_6 - \bar{S})^2 = 1^2 = 1$$

$$(S_2 - \bar{S})^2 = 22^2 = 484$$

$$(S_7 - \bar{S})^2 = (-39)^2 = 1521$$

$$(S_3 - \bar{S})^2 = 35^2 = 1225$$

$$(S_8 - \bar{S})^2 = (-19)^2 = 361$$

$$(S_4 - \bar{S})^2 = 21^2 = 441$$

$$(S_9 - \bar{S})^2 = (-21)^2 = 441$$

$$(S_5 - \bar{S})^2 = (-1)^2 = 1$$

$$(S_{10} - \bar{S})^2 = (-41)^2 = 1681$$

Для оцінки узгодженості думок експертів визначався коефіцієнт конкордації за формулою (5.3):

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{\frac{1}{12} m^2 (n^3 - n)}, \quad (5.3)$$

де  $S_i$  – сума рангових оцінок експертів по кожному показнику;

$\bar{S}$  – середня сума рангів для всіх показників.

$m$  – число експертів;

$n$  – число показників.

Розрахований за формулою (6.3) коефіцієнт конкордації дорівнює **0,96**, що свідчить про високу узгодженість думок експертів.

Коефіцієнт вагомості кожного показника якості шкір для верху взуття визначався за формулою (5.4):

$$j_i = S_i / \sum S_i \quad (5.4),$$

де  $j_i$  – коефіцієнт вагомості  $i$ -го показника;

$S_i$  – сумарний ранг  $i$ -го показника.

Таким чином, маємо наступні коефіцієнти вагомості:

$$j_1 = 97/550 = 0,176$$

$$j_6 = 56/550 = 0,102$$

$$j_2 = 77/550 = 0,140$$

$$j_7 = 16/550 = 0,029$$

$$j_3 = 90/550 = 0,164$$

$$j_8 = 36/550 = 0,065$$

$$j_4 = 76/550 = 0,138$$

$$j_9 = 34/550 = 0,062$$

$$j_5 = 54/550 = 0,098$$

$$j_{10} = 14/550 = 0,025$$

Таким чином, проведене анкетне опитування показало, що для шкір для верху взуття найбільш вагомими є наступні показники: адгезія покриття до

сухої шкіри – 0,176; стійкість покриття до багаторазового вигину – 0,164; адгезія покриття до мокрої шкіри – 0,140 та стійкість покриття до мокрого тертя – 0,138.

Із метою оцінки комплексного показника якості розробленої шкіри з полімерно-мінеральним оздобленням для верху взуття (зразок 1) було проведено порівняння їх показників із відповідними показниками у аналогів:

– № 1 – оздоблені шкіри з полімерно-мінеральним покриттям на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту чорного кольору та полімерного покриття (Compond VR) – **зразок 1 (розроблений зразок)**;

– № 2 – оздоблені шкіри з використанням поліакрилату (SMITCRYL 2100) та казеїнового пігментного концентрату чорного кольору, виробництво ULTRA Leather, м. Баришівка – **зразок 2 (зразок-аналог)**;

– № 3 – оздоблені шкіри з використанням адгезійного поліуретанового полімерного покриття (PUR 3365 FF) та казеїнового пігментного концентрату чорного кольору, виробництва ULTRA Leather, м. Баришівка – **зразок 3 (зразок-аналог)**;

– № 4 – оздоблені шкіри з використанням полімерного покриття (Compond VR) та казеїнового пігментного концентрату чорного кольору, виробництво ULTRA Leather, м. Баришівка – **зразок 4 (зразок-аналог)**;

– № 5 – оздоблені шкіри з використанням полімерного покриття (Compond VR) та металокомплексного барвника чорного кольору, виробництво ULTRA Leather, м. Баришівка – **зразок 5 (зразок-аналог)**.

Найближчим аналогом розробленої шкіри є зразок № 4 враховуючи ідентичність полімерних складових покривної композиції (плівкоутворювач Compond VR) та однаковість нанесення покриття, тому він був обраний в якості *базового аналога*.

Для оцінки одиничних показників досліджуваних зразків застосовували експериментальні методи (табл. 5.5).

## Показники якості розроблених натуральних шкір і шкір-аналогів

Показники	Зразок					ДСТУ 2726-94
	1	2	3	4	5	
Адгезія покриття до сухої шкіри, Н/м	490	310	480	355	290	100/200
Адгезія покриття до мокрої шкіри, Н/м	250	180	260	210	170	50/100
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	5	4	5	5	5	>3
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	450	210	360	290	270	60
Стійкість покриття до сухого тертя, оберти	2000	1300	2000	2000	1800	–
Крюча здатність покриття, г/м <sup>2</sup>	33,7	35,1	34,8	35,0	45,5	–
Товщина покривної плівки, г/м <sup>2</sup>	21,5	26,4	24,2	25,7	32,5	–
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ×год	42,3	36,6	24,4	31,3	35,6	–
Напруження під час появи тріщин лицьового шару, ×10МПа	1,55	1,51	1,56	1,52	1,5	> 1,5/1,3
Відносне видовження під час напруження, 10 МПа, %	38	40	36	38	38	15- 35/20-40

Розрахунок відносних показників якості на основі одиничних проводили диференційним методом за формулами (5.5) при прямому зв'язку абсолютних та відносних показників якості та (5.6) – при оберненому.

$$q_i = P_i / P_{ik} \quad (5.5)$$

$$q_i = P_{ik} / P_i \quad (5.6)$$

де  $q_i$  – відносний  $i$ -й показник якості;

$P_i$  – абсолютне значення  $i$ -го показник якості виробу, що оцінюється;

$P_{ik}$  – абсолютне значення  $i$ -го показник якості виробу-аналогу.

Відносні показники якості в безрозмірному вигляді для зразка №1 становлять:

$$1) \quad 490/355 = 1,380$$

$$2) \quad 250/210 = 1,190$$



- 3)  $5/5 = 1,000$
- 4)  $450/290 = 1,552$
- 5)  $2000/2000 = 1,000$
- 6)  $35/33,7 = 1,039$
- 7)  $25,7/21,5 = 1,195$
- 8)  $42,3/31,3 = 1,351$
- 9)  $1,55/1,52 = 1,020$
- 10)  $38/38 = 1,000$

Відносні показники якості в безрозмірному вигляді для зразка №2 становлять:

- 1)  $310/355 = 0,873$
- 2)  $180/210 = 0,857$
- 3)  $4/5 = 0,800$
- 4)  $210/290 = 0,724$
- 5)  $1300/2000 = 0,650$
- 6)  $35/35,1 = 0,997$
- 7)  $25,7/26,4 = 0,973$
- 8)  $36,6/31,3 = 1,169$
- 9)  $1,51/1,52 = 0,993$
- 10)  $40/38 = 1,053$

Відносні показники якості в безрозмірному вигляді для зразка №3 становлять:

- 1)  $480/355 = 1,352$
- 2)  $260/210 = 1,238$
- 3)  $5/5 = 1,000$
- 4)  $360/290 = 1,241$
- 5)  $2000/2000 = 1,000$
- 6)  $35/34,8 = 1,006$
- 7)  $25,7/24,2 = 1,062$
- 8)  $24,4/31,3 = 0,780$

$$9) \quad 1,56/1,52 = 1,026$$

$$10) 36/38 = 0,947$$

Відносні показники якості в безрозмірному вигляді для зразка №5 становлять:

$$1) \quad 290/355 = 0,817$$

$$2) \quad 170/210 = 0,810$$

$$3) \quad 5/5 = 1,000$$

$$4) \quad 270/290 = 0,931$$

$$5) \quad 1800/2000 = 0,900$$

$$6) \quad 35 /45,5 = 0,769$$

$$7) \quad 25,7/32,5 = 0,791$$

$$8) \quad 35,6/31,3 = 1,137$$

$$9) \quad 1,5/1,52 = 0,987$$

$$10) 38/38 = 1,000$$

Визначення комплексного показника якості здійснювали, використовуючи формулу (5.7).

$$Q = \sum j_i q_i \quad (5.7)$$

де  $Q$  – середній зважений арифметичний показник;

$j_i$  – коефіцієнт вагомості  $i$ -го показника ;

$q_i$  – відносний  $i$ -й показник якості фарби.

Розрахунок комплексного показника якості для зразка №1 має вигляд:

$$Q_1 = 0,176 \times 1,380 + 0,140 \times 1,190 + 0,164 \times 1,000 + 0,138 \times 1,552 + 0,098 \times 1,000 + 0,102 \times 1,039 + 0,029 \times 1,195 + 0,065 \times 1,351 + 0,062 \times 1,020 + 0,025 \times 1,000 = 1,202$$

Розрахунок комплексного показника якості для зразка №1 має вигляд:

$$Q_2 = 0,176 \times 0,873 + 0,140 \times 0,857 + 0,164 \times 0,800 + 0,138 \times 0,724 + 0,098 \times 0,650 + 0,102 \times 0,997 + 0,029 \times 0,973 + 0,065 \times 1,169 + 0,062 \times 0,993 + 0,025 \times 1,053 = 0,862$$

Розрахунок комплексного показника якості для зразка №3 має вигляд:

$$Q_3 = 0,176 \times 1,352 + 0,140 \times 1,238 + 0,164 \times 1,000 + 0,138 \times 1,241 + 0,098 \times 1,000 + 0,102 \times 1,006 + 0,029 \times 1,062 + 0,065 \times 0,780 + 0,062 \times 1,026 + 0,025 \times 0,947 = 1,116$$

Розрахунок комплексного показника якості для зразка №5 має вигляд:

$$Q_5 = 0,176 \times 0,817 + 0,140 \times 0,810 + 0,164 \times 1,000 + 0,138 \times 0,931 + 0,098 \times 0,900 + 0,102 \times 0,769 + 0,029 \times 0,791 + 0,065 \times 1,137 + 0,062 \times 0,987 + 0,025 \times 1,000 = 0,899$$

Результати оцінювання комплексного показника якості представлено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

**Показників якості шкір для верху взуття та виробів-аналогів**

Показник	Коефіцієнт вагомості, $m_i$	Відносний показник якості, $q_i$				Зважений показник якості, $j_i \cdot q_i$			
		Зразок				Зразок			
		1	2	3	5	1	2	3	5
Адгезія покриття до сухої шкіри, Н/м	0,176	1,380	0,873	1,352	0,817	0,243	0,154	0,238	0,144
Адгезія покриття до мокрої шкіри, Н/м	0,140	1,190	0,857	1,238	0,810	0,167	0,120	0,173	0,113
Стійкість покриття до багаторазового вигину, бали	0,164	1,000	0,800	1,000	1,000	0,164	0,131	0,164	0,164
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	0,138	1,552	0,724	1,241	0,931	0,214	0,100	0,171	0,128
Стійкість покриття до сухого тертя, оберти	0,098	1,000	0,650	1,000	0,900	0,098	0,064	0,098	0,088
Криюча здатність покриття, г/м <sup>2</sup>	0,102	1,039	0,997	1,006	0,769	0,106	0,102	0,103	0,078
Товщина покривної плівки, г/м <sup>2</sup>	0,029	1,195	0,973	1,062	0,791	0,035	0,028	0,031	0,023
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ×год	0,065	1,351	1,169	0,780	1,137	0,088	0,076	0,051	0,074
Напруження під час появи тріщин лицьового шару, ×10 МПа	0,062	1,020	0,993	1,026	0,987	0,063	0,062	0,064	0,061
Відносне подовження під час напруження, 10 МПа, %	0,025	1,000	1,053	0,947	1,000	0,025	0,026	0,024	0,025
<b>Комплексний показник якості розроблених шкір</b>						<b>1,202</b>	<b>0,862</b>	<b>1,116</b>	<b>0,899</b>

Отже, наведені розрахунки свідчать про те, що розроблені шкіри за якістю перевершують найближчі за призначенням та властивостями аналоги. Комплексний показник якості розробленої шкіри для верху взуття (зразок № 1) становить 1,202, тоді як для зразків-аналогів: зразка № 2 – 0,862, для зразка № 3 – 1,116, для зразка № 5 – 0,899 порівняно із базовим аналогом (зразок № 4), комплексний показник якості якого приймається рівним одиниці. Тобто комплексний показник якості розробленої шкіри перевищує відповідний показник базового аналогу на 20,2 %, що є найбільшим значенням серед всіх шкір-аналогів.

За результатами оцінювання комплексного показника якості та встановлення рівня якості розроблених шкір із полімерно-мінеральним оздобленням проведено промислову апробацію запропонованих результатів дисертаційного дослідження у виробничих умовах ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН» (м. Баришівка), що підкріплено актом промислової апробації полімерного оздоблення шкір для верху взуття з використанням модифікованого монтморилоніту (Додаток Е). На підставі проведених випробувань встановлено, що шкіри оздобленні із використанням модифікованого монтморилоніту характеризуються підвищеними показниками якості покриття. Використання модифікованого монтморилоніту для оздоблення шкір не вимагає переоснащення виробництва або додаткового устаткування, дозволяє розширити асортимент матеріалів для оздоблення та підвищити економічну ефективність виробництва шкір для верху взуття. Очікувана економічна ефективність за результатами промислової апробації становить 686,7 грн на 100 м<sup>2</sup> за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір для верху взуття оздоблених з використанням полімерно-мінерального покриття.

## Висновки до розділу 5

1. Методом симплексно-решітчастого планування здійснено моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір та оптимізацію складу покривної композиції (%): пігментний матеріал – 4,5...5,0; плівкоутворювач із високими із низьким модулем еластичності (поліуретановий) – 3,0...5,0; плівкоутворювач із високим модулем еластичності (акриловий) – 90,0...92,5. Показано, що використання оптимізованого складу полімерно-мінеральної покривної композиції забезпечує формування покриття на шкірі з високими показниками якості:  $Y_1=0,96 - 1,06$  МПа;  $Y_2=4,4 - 4,5$  МПа;  $Y_3=900 - 915$  %;  $Y_4=280 - 290$  Н /м;  $Y_5=100 - 110$  обертів.

2. З використанням експертного методу шляхом узагальненні думок висококваліфікованих спеціалістів-експертів в шкіряній та підприємницькій галузі оцінено рівень якості шкір для верху взуття з полімерно-мінеральним оздобленням за 10 показниками фізичних, функціональних та гігієнічних властивостей. Результати оцінювання встановили, що комплексний показник якості розробленої шкіри з полімерно-мінеральним оздобленням перевищує відповідний показник базового аналогу на 20,2 %.

3. Проведено промислово апробацію запропонованих результатів дисертаційного дослідження у виробничих умовах ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН» (м. Баришівка) та встановлено, що шкіри оздобленні із використанням модифікованого монтморилоніту характеризуються підвищеними показниками якості покриття. Використання модифікованого монтморилоніту для оздоблення шкір не вимагає переоснащення виробництва або додаткового устаткування, дозволяє розширити асортимент матеріалів для оздоблення та підвищити економічну ефективність виробництва шкір для верху взуття. Очікувана економічна ефективність за результатами промислової апробації становить 686,7 грн на 100 м<sup>2</sup> за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір для верху взуття оздоблених з використанням полімерно-мінерального покриття.

### Список використаних джерел до розділу 5

1. Касьян Е. Є. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри : навч. посіб. Київ : Освіта України, 2019. 178 с.
2. Бондарєва О. А., Мокроусова О. Р., Касьян Е. Є. Моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2021, № 4 (299). С. 115–123.
3. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір. Патент UA № 144635 Україна. опубл. 12.10.2020, «Промислова власність», бюл. № 19/2020.
4. Стеченко Д. М., Чмир О. С. Методика наукових досліджень : підручник. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ : Знання, 2007. 161 с.
5. Гриців В. І., Денисюк Р. О. Планування експерименту на симплексі : навч. посіб. Житомир : ЖДУ ім. Івана Франка, 2013. 42 с.
6. Данилкович А. Г., Злотенко Б. М. Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності : підручник. Київ : КНУТД, 2017. 433 с.
7. Anna Bondaryeva, Olena Mokrousova, Olena Okhmat. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Materials Engineering and Modern Manufacturing : Book of abstract of the 28th International Baltic Conference, October 22-23. 2020. Lithuania, Kaunas*. P. 29–30.
8. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Товари і ринки*. 2020. № 2. С. 97–109.
9. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.
10. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 578 с.
11. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2006. 338 с.

12. Бахрушин В. Є. Методи аналізу даних : навч. посіб. Запоріжжя : Класич. приват. ун-т., 2011. 267 с.
13. Омельченко Н. В., Губа Л. М. Розробка програми для визначення комплексного показника якості товарів. *Товарознавство та інновації*. 2009. № 1. С. 2–7.
14. Костюк В. О. Прикладна статистика : навч. посіб. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. 191 с.
15. Павлов В. І., Мишко О. В. Основи стандартизації, сертифікації та ідентифікації товарів : підручник. Київ : Кондор, 2009. 230 с.
16. Ціж Б. Р., Байцар Р. І. Основи кваліметрії. Львів : ФОП Корпан Б. І., 2008. 110 с.

## ВИСНОВКИ

На підставі теоретичних узагальнень та експериментальних досліджень комплексно обґрунтовано та встановлено закономірності формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням з використанням забарвлених модифікованих дисперсій монтморилоніту.

1. Встановлено, що характерною ознакою зовнішньої торгівлі України є експорт шкіряного напівфабрикату зі шкур великої рогатої худоби, обсяги якого в десятки разів перевищують імпорт в натуральному та в грошовому вираженні. В структурі світового імпорту найбільшу частку з показником 46 % займає імпорт готових шкір, тоді як показник для шкіряного напівфабрикату становить 23 % та для шкіряної сировини – 13 %. Аналіз показників світової торгівлі виявив, що найбільшою конкурентоспроможністю характеризуються шкіри з природною лицьовою поверхнею порівняно із шліфованим шкірами зі штучною лицьовою поверхнею.

2. Показано, що формування необхідного рівня якості шкір забезпечується матеріалами для покривного оздоблювання і реалізується через вибір різних за природою плівкоутворювальних матеріалів, мінеральних пігментів, зв'язуючих компонентів тощо. Сучасні підходи у покривному оздобленні шкір ґрунтуються на засадах застосування компактного оздоблення шляхом удосконалення складу покривних композицій, зменшення товщини покриття через раціональний підбір оздоблювальних матеріалів з високою покривною здатністю та високою сумісністю.

3. Доведено доцільність застосування полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір для верху взуття як найбільш затребуваного матеріалу для виготовлення шкіряних виробів різного призначення. Обґрунтовано доцільність формування полімерно-мінерального покриття шкіри з використанням пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту. Згідно аналізу нормативних вимог та теоретичної складової аналізу сформовано номенклатуру показників якості оздоблювального покриття



та шкір з полімерним оздобленням, серед яких важливими визнано адгезію покривної плівки до сухої та мокрої шкіри, стійкість покриття до мокрого тертя, стійкість покриття до багаторазового вигину. Показано, що якість шкір з полімерно-мінеральним оздобленням доцільно оцінювати шляхом комплексного підходу за показниками хімічного складу, фізико-механічних та фізичних властивостей, а також за показниками гігієнічних характеристик, особливо за зміною повітропроникності після формування шару полімерного покриття.

4. Встановлено вплив послідовної модифікації водних дисперсій монтморилоніту катіоноактивними та аніоноактивними сполуками та доведено, що зміна структурних та зарядних характеристик мінеральних дисперсій після диспергування та катіонування поверхні частинок мінералу в подальшому наступне інтенсивне притягування молекул дисперсійного середовища аніонних барвників, утворення мономолекулярного шару за допомогою водневих зв'язків та отримання інтенсивно забарвлених дисперсій монтморилоніту.

5. Доведено, що аніонні барвники здатні осаджуватись й адсорбуватись на катіонній поверхні монтморилоніту при співвідношенні «монтморилоніт : барвник» як 1 : 1. Максимальний рівень адсорбції аніонного чорного та темно-зеленого барвників на катіонній поверхні монтморилоніту відбувається в межах рН 5–6,5 та характеризується стійкістю в межах рН 3-10, що пояснено наявністю на поверхні модифікованого монтморилоніту катіонів хрому з сильною комплексоутворювальною здатністю та схильністю до хімічних й фізико-хімічних взаємодій між атомами кисню монтморилоніту та нітро-, аміно- та сульфогрупами барвників завдяки утворенню водневих і Ван-дер-Ваальсових зв'язків.

6. Розроблено склад пігментних концентратів на основі забарвлених дисперсій монтморилоніту. Показано, що отримані пігментні концентрати характеризуються високою криючою здатністю, стійкістю у часі, а в складі покривних композицій забезпечують зменшення товщини покривної плівки та отримання покриття з високими показниками якості за рівнем адгезії до сухої і мокрої шкіри, стійкістю покриття до багаторазових вигинів, сухого та мокрого тертя.

7. Встановлено, що застосування монтморилоніту в складі пігментних концентратів пластифікує та структурує полімерну матрицю і при витратах 1,5–2,0 % мінералу від сухого залишку полімеру забезпечує зростання втричі модуля еластичності та межі міцності полімерно-мінеральних плівок, а також зниження на 11,5 % видовження при розриві. Доведено посилення ефекту структурування полімеру за температури 60 °С, що підтверджено підвищенням на 40 % межі міцності плівок і зниження на 10 % їх видовження при розриві. Підтверджено, що формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінеральних плівок для оздоблення шкір обумовлено хімічними взаємодіями між активними центрами мінералу та функціональними групами азобарвників і полімеру.

8. За результатами моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір оптимізовано склад покривної композиції (%): пігментний матеріал – 4,5...5,0; плівкоутворювач із високими із низьким модулем еластичності (поліуретановий) – 3,0...5,0; плівкоутворювач із високим модулем еластичності (акриловий) – 90,0...92,5. Показано, що поєднання плівкоутворювачів та пігментного концентрату на основі забарвленого модифікованого монтморилоніту забезпечує формування тонкошарового покриття із необхідним рівнем експлуатаційних властивостей, яке характеризується високою адгезією покриття до шкіри, стійкістю до сухого та мокрого тертя, еластичністю та міцністю.

9. З використанням експертного методу оцінено рівень якості шкір для верху взуття з полімерно-мінеральним оздобленням за показниками фізичних, функціональних та гігієнічних властивостей. З урахуванням вагомості показників якості шкір для верху взуття, розрахунку коефіцієнту конкордації, ранжування виявлено найбільш вагомі показники оцінки якості шкір, за результатами оцінювання яких встановлено, що комплексний показник якості розробленої шкіри з полімерно-мінеральним оздобленням перевищує відповідний показник базового аналогу на 20,2 %.

10. За результатами промислової апробації встановлено, що шкіри оздобленні із використанням модифікованого монтморилоніту

характеризуються підвищеними показниками якості покриття, використання модифікованого монтморилоніту для оздоблення шкір не вимагає переоснащення виробництва або додаткового устаткування, дозволяє розширити асортимент матеріалів для оздоблення та підвищити економічну ефективність виробництва шкір для верху взуття. Очікувана економічна ефективність за результатами промислової апробації становить 686,7 грн на 100 м<sup>2</sup> за рахунок економії хімічних матеріалів та відповідного зменшення собівартості шкір для верху взуття оздоблених з використанням полімерно-мінерального покриття.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

## Таблиця А1

## Основні характеристики плівкоутворювача SMITCRYL 2100

Показник	Рівень показник	Примітка
Зовнішній вигляд		Рідкий, прозорий
Сухий залишок, %	27,5	
pH 8 % розчину	7,4	
Коефіцієнт електролітичної стійкості, мл/г, при дії 1Н розчину електроліту		
– CaCl <sub>2</sub>	0,6	рівень pH при коагуляції складає 5,5
– NaCl	10,0	рівень pH при коагуляції складає 7,0; з'явилися крупинки
– (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 7,0
– CH <sub>3</sub> COOH	10,0	рівень pH при коагуляції складає 3,5
– HCl	0,6	рівень pH при коагуляції складає 5,0
– NH <sub>4</sub> OH	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 11,0
– Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 11,0
Поріг коагуляції, г/л, для електроліту:		
– CaCl <sub>2</sub>	5,6	
– NaCl	46,8	
– CH <sub>3</sub> COOH	48,0	
– HCl	1,83	
Відносна в'язкість при загущенні латексу гідроксидом амонію з концентрацією, %:		
– 0	1,64	рівень pH в кінці дослідження – 7,5
– 6,25	4,00	рівень pH в кінці дослідження – 10,5
– 12,5	4,36	рівень pH в кінці дослідження – 10,5
– 18,75	4,47	рівень pH в кінці дослідження – 10,5

**Дослідження властивостей вільних плівок, отриманих на основі  
плівкоутворювача SMITCRYL 2100**

Показник	Рівень показник	Примітка
Загальна характеристика вільної плівки		Плівка прозора, трохи липка
Липкість, кг/мм <sup>2</sup>	0,3	
Набухання у воді, %	23,9	Плівка збільшилась у розмірах, стала непрозорою
Стійкість до дії органічного розчинника:		
бутилацетату	нестійка	Плівка набухла, стала непрозорою, зруйнувалась
суміші (1:1) бутилацетату та етанолу	нестійка	Плівка зруйнувалась
Товщина плівки, мм	0,5	Плівку висушували за температури 50-60 °С; кондиціонування проводили в ексікаторі над розчином К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>
Навантаження, Н, при видовженні:		
100 %	1,7	
300 %	2,8	
Межа міцності при розтягуванні, кг/мм <sup>2</sup>	0,34	
Видовження при розриві, %	1512,5	
Товщина плівки після випробування холодом, мм	0,4	Плівку витримували впродовж 24 годин у морозильній камері за температури -10 °С
Навантаження, Н, після випробування плівки холодом при видовженні:		
100 %	1,3	
300 %	1,9	
Межа міцності при розтягуванні після випробування плівки холодом, кг/мм <sup>2</sup>	0,39	
Видовження при розриві після випробування плівки холодом, %	1300,0	

### Основні характеристики плівкоутворювача PUR 3365 FF

Показник	Рівень показник	Примітка
Зовнішній вигляд		Рідкий, прозорий
Сухий залишок, %	20,2	
pH 8 % розчину	7,3	
Коефіцієнт електролітичної стійкості, мл/г, при дії 1Н розчину електроліту		
– CaCl <sub>2</sub>	0,6	рівень pH при коагуляції складає 6,5
– NaCl	12,5	рівень pH при коагуляції складає 6,5; латекс загуснув і побілів
– (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	рівень pH при коагуляції складає 7,0; латекс побілів
– CH <sub>3</sub> COOH	0,6	рівень pH при коагуляції складає 6,5
– HCl	0,6	рівень pH при коагуляції складає 7,0
– NH <sub>4</sub> OH	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 11,0
– Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 10,0
Поріг коагуляції, г/л, для електроліту:		
– CaCl <sub>2</sub>	5,6	
– NaCl	58,5	
– (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,8	
– CH <sub>3</sub> COOH	3,0	
– HCl	1,83	
Відносна в'язкість при загущенні латексу гідроксидом амонію концентрацією, %:		
– 0	1,97	рівень pH в кінці дослідження – 6,5
– 6,25	2,01	рівень pH в кінці дослідження – 8,0-8,5
– 12,5	2,11	рівень pH в кінці дослідження – 9,0-9,5
– 18,75	2,11	рівень pH в кінці дослідження – 9,0-9,5

**Дослідження властивостей вільних плівок, отриманих на основі  
плівкоутворювача PUR 3365 FF**

Показник	Рівень показник	Примітка
Загальна характеристика вільної плівки		Плівка прозора, трохи липка
Липкість, кг/мм <sup>2</sup>	–	При випробуванні зсув у склейки дослідних зразків відсутній
Набухання у воді, %	–	Через 1 годину випробування плівка збільшилась у розмірах, стала непрозорою, при спробі визначення маси зруйнувалась
Стойкість до дії орг. розчинника:		
– бутилацетату	нестійка	Плівка зруйнувалась
– суміші (1:1) бутилацетату та етанолу	нестійка	Плівка зруйнувалась
Товщина плівки, мм	0,28	Плівку висушували за температури 50-60 °С; кондиціонування проводили в ексікаторі над розчином К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>
Навантаження, Н, при видовженні:		
100 %	1,5	
300 %	1,9	
Межа міцності при розтягуванні, кг/мм <sup>2</sup>	0,38	
Видовження при розриві, %	1050,0	
Товщина плівки після випробування холодом, мм	0,30	Плівку витримували впродовж 24 годин у морозильній камері за температури -10 °С
Навантаження, Н, після випробування плівки холодом при видовженні:		
100 %	0,9	
300 %	1,0	
Межа міцності при розтягуванні після випробування плівки холодом, кг/мм <sup>2</sup>	0,14	
Видовження при розриві після випробування плівки холодом, %	1035,0	

## Основні характеристики плівкоутворювача Compound VR

Показник	Рівень показник	Примітка
Зовнішній вигляд		Рідкий, прозорий
Сухий залишок, %	24,4	
pH 8 % розчину	9,1	
Коефіцієнт електролітичної стійкості, мл/г, при дії 1Н розчину електроліту:		
CaCl <sub>2</sub>	0,6	рівень pH при коагуляції складає 7,0
NaCl	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 7,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 7,0
CH <sub>3</sub> COOH	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 5,0
HCl	0,6	рівень pH при коагуляції складає 1,5
NH <sub>4</sub> OH	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 11,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	коагуляція відсутня; рівень pH в кінці дослідження складає 10,0
Поріг коагуляції, г/л, для електроліту:		
CaCl <sub>2</sub>	5,6	
HCl	1,83	
Відносна в'язкість при загущенні латексу гідроксидом амонію з концентрацією, %:		
0	11,98	рівень pH в кінці дослідження складає 12,0
6,25	19,01	рівень pH в кінці дослідження складає 12,0-13,0
12,5	19,24	рівень pH в кінці дослідження складає 13,0
18,75	19,31	рівень pH в кінці дослідження складає 13,0-14,0



**Дослідження властивостей вільних плівок, отриманих на основі  
плівкоутворювача Compound VR**

Показник	Рівень показник	Примітка
Загальна характеристика вільної плівки		Плівка непрозора, не липка
Липкість, кг/мм <sup>2</sup>	–	Липкість повністю відсутня
Набухання у воді, %	102,4	Плівка збільшилась у розмірах, стала білою
Стійкість до дії органічного розчинника:		
бутилацетату	нестійка	Плівка зруйнувалась
суміші (1:1) бутилацетату та етанолу	нестійка	Плівка зруйнувалась
Товщина плівки, мм	0,3	Плівку висушували за температури 50-60 °С; кондиціонування проводили в ексікаторі над розчином K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Навантаження, Н, при видовженні:		
100 %	2,1	
300 %	3,3	
Межа міцності при розтягуванні, кг/мм <sup>2</sup>	0,49	
Видовження при розриві, %	> 1500	
Товщина плівки після випробування холодом, мм	0,30	Плівку витримували впродовж 24 годин у морозильній камері за температури -10 °С
Навантаження, Н, після випробування плівки холодом при видовженні:		
100 %	1,6	
300 %	2,6	
Межа міцності при розтягуванні після випробування плівки холодом, кг/мм <sup>2</sup>	0,38	
Видовження при розриві після випробування плівки холодом, %	1287,5	

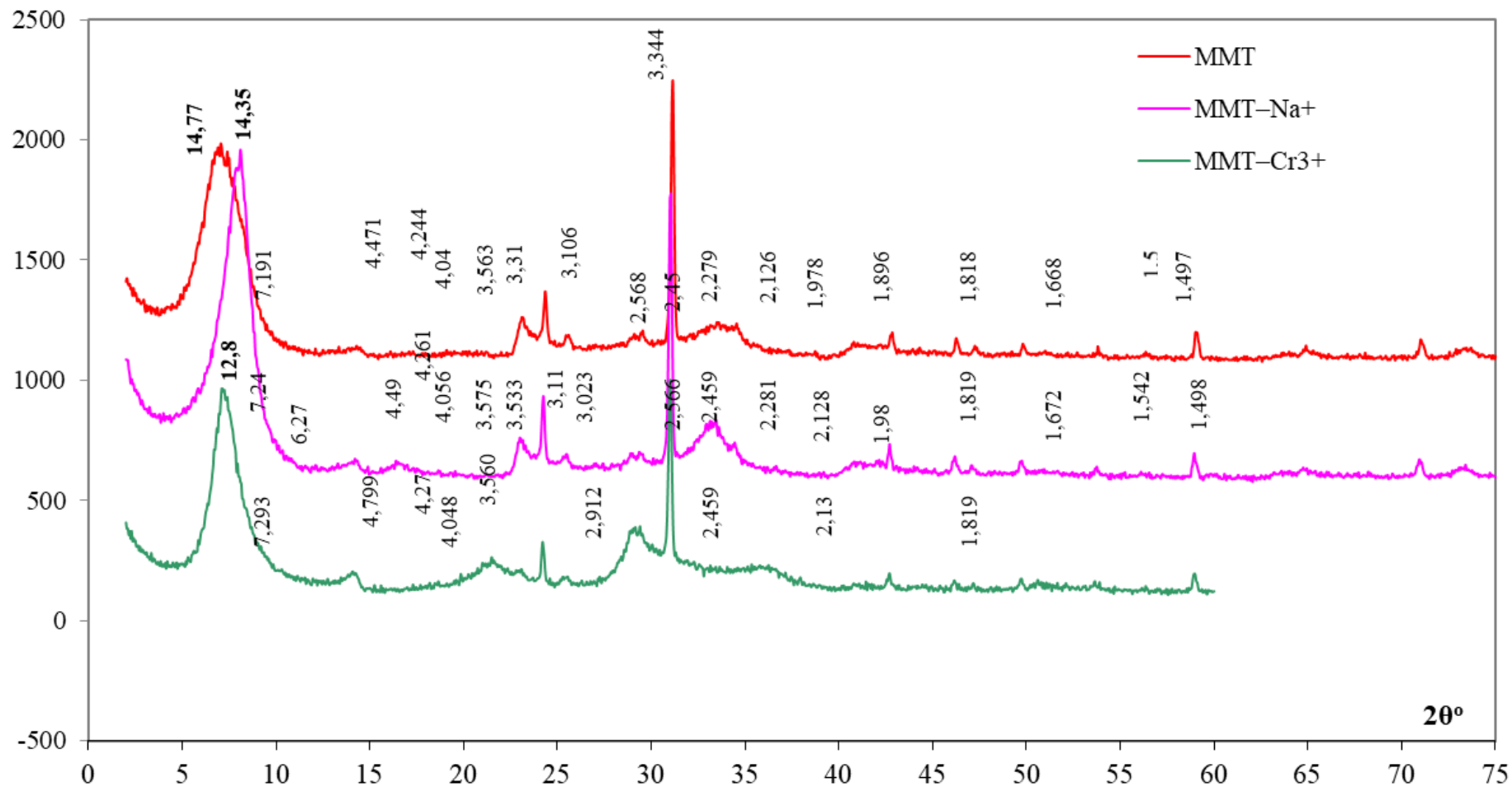


Рис. Дифрактограми нативного та модифікованих форм монтморилоніту

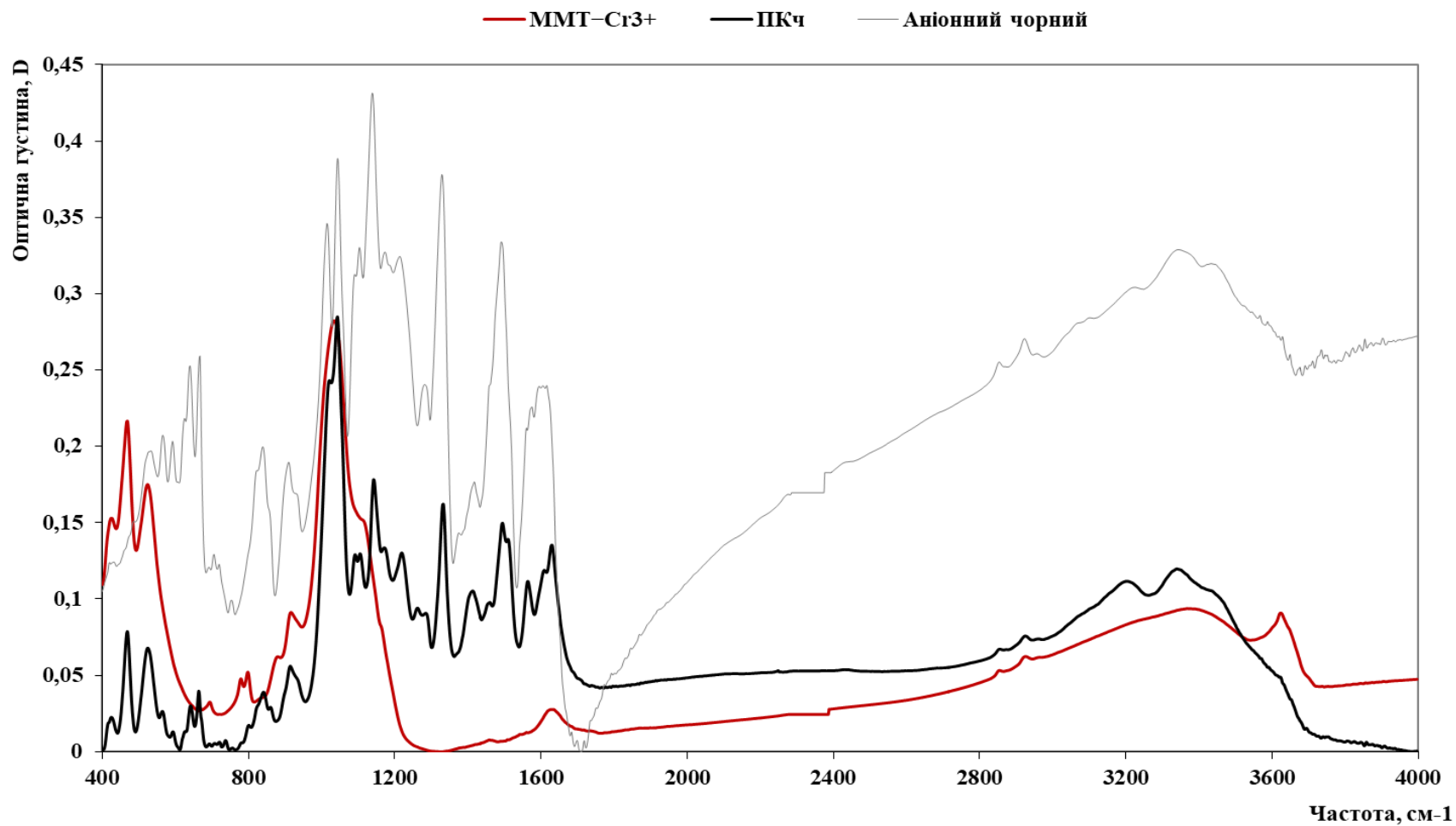


Рис. В.1. Спектри поглинання гідроксохромодифікованого монтморилоніту, пігментного концентрату чорного кольору та барвника анонного чорного в інтервалах частот 3900–400 см<sup>-1</sup>

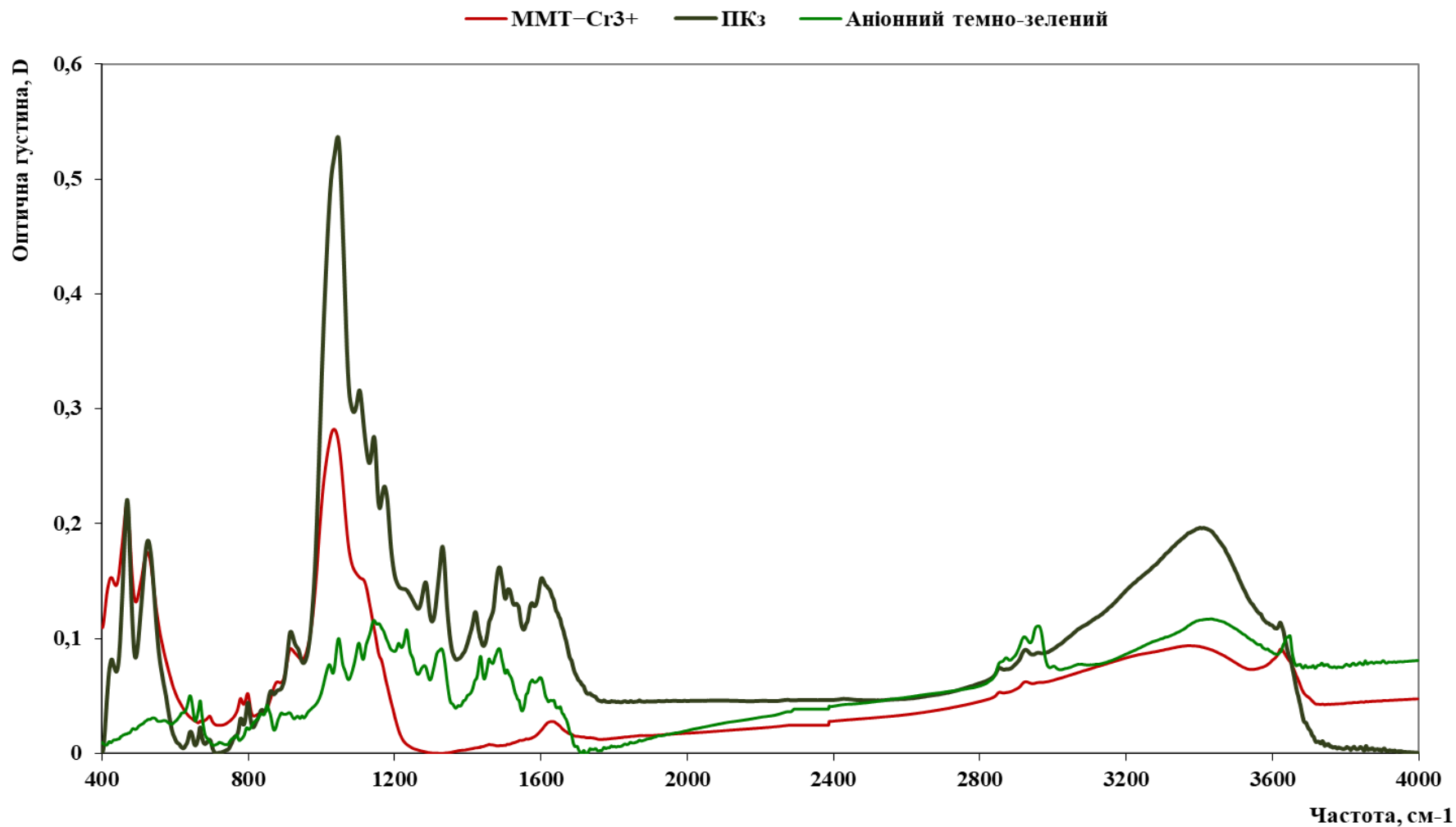


Рис. В.2. Спектри поглинання гідроксохромодифікованого монтморилоніту, пігментного концентрату темно-зеленого кольору та барвника анонного темно-зеленого в інтервалах частот 3900–400 см<sup>-1</sup>

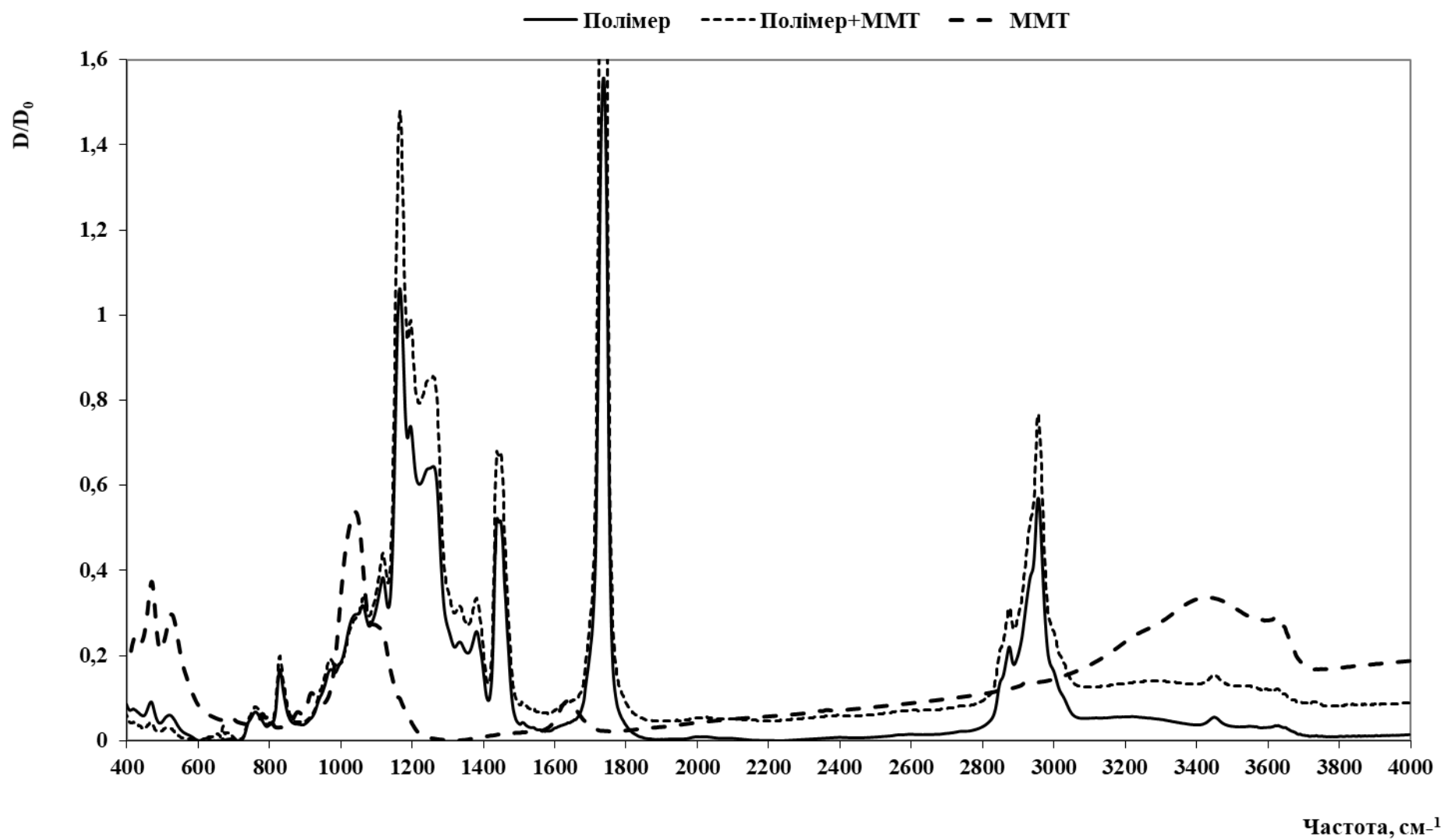


Рис. В.3. Спектри поглинання монтморилоніту, акрилового плівкоутворювачі та суміші полімеру та монтморилоніту

**Відомості про фахівців-експертів у шкіряній галузі, яких залучено для  
опитування**

№	ПІБ	Посада	Місце роботи	Місто
1	Фень Олександр Васильевич	Генеральний директор	ТОВ «СлаВа»	м. Васильків
2	Жук Анна Вікторівна	Директор	ТОВ «УШК»	м. Вознесеньск
3	Казмірчук Оксана Миколаївна	Головний технолог	ТОВ «Возко»	м. Вознесеньск
4	Скляр Ростислав Адольфівич	Директор	ТОВ «Дельта – Рост»	м. Дніпро
5	Місюра Оксана Василівна	Завідувач лабораторією якості шкіри	ТОВ «Торговий дім «Річмен»	м. Баришівка
6	Ковердюк Василь Олексійович	Майстер виробництва готової шкіри	ТОВ «УШК»	м. Вознесеньск
7	Андреева Ольга Адиславівна	Професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра	КНУТД	м. Київ
8	Жалдак Марина Павлівна	Ст. викладач кафедри товарознавства та митної справи	ДТЕУ	м. Київ
9	Комаха Ольга Сергіївна	Доцент кафедри товарознавства та митної справи	ДТЕУ	м. Київ
10	Вуштей Елена	Доцент технологічного відділення, керівник навчально- виробничою практикою	Київський фаховий коледж прикладних наук	м. Київ



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН»

В.В.Суходольський

« 10 » грудня 2021 р.

**АКТ**  
**ПРОМИСЛОВОЇ АПРОБАЦІЇ**  
полімерного оздоблення шкір для верху взуття  
з використанням модифікованого монтморилоніту

Цей акт складено у тім, що в умовах ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН» в період з 01.12.2021 р. по 10.12.2021 р. проведено промислову апробацію полімерного оздоблення з використанням модифікованого монтморилоніту у виробництві шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби, розробленого науковцями Київського національного торговельно-економічного університету згідно виконання дисертаційного дослідження Бондаревої А.О. (науковий керівник – проф. Мокроусова О. Р.).

Були скомплектовані для проведення технологічного процесу дві партії напівфабрикату краст чорного кольору після циклу сушильно-зволожувальних процесів та операцій у кількості 10 напівшкір кожна.

Оброблення шкур великої рогатої худоби (бичини легкої) для отримання красту виконували за типовою технологією виробництва шкір для верху взуття зі шкур великої рогатої худоби, що використовується в ТОВ «Торговий дім РІЧМЕН».

Краст був відсортований для виробництва шкір з натуральною лицьовою поверхнею; напівфабрикат під час фарбувально-жирувальних процесів пофарбовано у чорний колір.

Оздоблення наносили на поверхню шкіри способом розпилювання, операцію пресування на різних стадіях формування покриття здійснювали на гідравлічних пресах з гладкою/дрібнозернистою плитою або на гладильній машині з дзеркальним валом.

Для практичного виконання оздоблення напівшкір контрольної та дослідної партій використовували типову технологію, згідно якої формування покриття на лицьовій поверхні шкір забезпечувалось послідовним виконанням наступних обробок: нанесення адгезійного ґрунту, пресування, нанесення покривної фарби в три проходи, пресування дрібнозернистою плитою, нанесення покривної фарби в один прохід, закріплення в один прохід,



пресування дзеркальним валом, разбивка в барабані, закріплення в один прохід, пресування дзеркальним валом.

Для дослідної та контрольної партій оздоблення виконували окремо шляхом нанесення покриття на лицьову поверхню напівшкір.

Для оздоблення використовували плівкоутворювачі компанії Smit and Zoop (Нідерланди), а саме: Smitcryl 2100, PUR 3365 FF, Compound VR. Для закріплення було використано закріплюючий лак Smitlac GW 7568.

Для адгезійного ґрунту було використано поліуретановий плівкоутворювач PUR 3365 FF (200 мас.ч.) та воду (800 мас. ч.). Нанесення здійснювали розпиленням на лицьову поверхню шкір контрольної та дослідної партії в один прохід.

Під час приготування покривних композицій і оздоблення шкір контрольної партії для надання кольору використано пігментний концентрат чорного кольору SD black extra.

Для приготування покривної композиції і надання кольору для оздоблення шкір дослідної партії використано модифіковану дисперсію монтморилоніту чорного кольору.

Модифіковану дисперсію монтморилоніту отримували послідовною обробкою водної дисперсії монтморилоніту концентрацією 100 г/л карбонатом натрію, основним сульфатом хрому та барвником аніонним чорним. Витрати карбонату натрію склали 6 % від маси монтморилоніту. Витрати основного сульфату хрому – 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  від маси мінералу, витрати аніонного барвника у співвідношенні 1:1 відповідно до мінеральної складової.

Покривні композиції для обробки контрольної партії готували шляхом послідовного введення в ємність пігментного концентрату (120 мас.ч.), воскової емульсії Smitwax 1025 (70 мас.ч), води та після ретельного перемішування додавали плівкоутворювачі Compound VR (100 мас.ч.) та Smitcryl 2100 (150 мас.ч.) та решту води (загальні витрати 400 мас.ч.) до робочої густини покривної композиції 1,050–1,060 г/см<sup>3</sup>.

Покривні композиції для обробки дослідної партії готували шляхом послідовного введення в ємність модифікованої дисперсії монтморилоніту (100 мас.ч.), воскової емульсії Smitwax 1025 (70 мас.ч), води та після ретельного перемішування додавали плівкоутворювачі Compound VR (100 мас.ч.) та Smitcryl 2100 (150 мас.ч.) та решту води (загальні витрати 420 мас.ч.) до робочої густини покривної композиції 1,050–1,060 г/см<sup>3</sup>.

Отримані покривні композиції для обробки контрольної та дослідної партій наносили на лицьову поверхню шкіри у 4 проходи за типовою технологією оздоблення шкір для верху взуття із природньою лицьовою поверхнею. Витрата покривної композиції на кожен прохід склала 100 г/ м<sup>2</sup>.



Ускладнень при формуванні покриття на шкірах дослідної та контрольної партій не спостерігалось.

За результатами оцінки показників якості покриття та шкір після оздоблення встановлено, що модифіковані дисперсії монтморилоніту мають високу покривну здатність. Стійкість вказаних дисперсій до розшарування складає більше 24 годин. Характерною особливістю використання модифікованої дисперсії монтморилоніту у складі покривної фарби є отримання шкір з високими органолептичними властивостями лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф та матовість. За органолептичною оцінкою шкіри, отримані за дослідним способом оздоблення, були більш еластичні, з м'якою та гладкою лицьовою поверхнею.

За візуальною оцінкою на шкірах обох партій отримано рівномірне забарвлення, без різнотону.

За показниками якості покриття шкіри контрольної та дослідної партій відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови».

Показники якості готових шкір представлені таблиці 1.

Таблиця 1

Показники якості покриття та шкір

Показники якості	Партія	
	Дослідна	Контрольна
Колір пігментного концентрату	Чорний	Чорний
Рівномірність забарвлення, бали	5	5
Покривна здатність, г/м <sup>2</sup>	33,7	35,0
Адгезія покриття до шкіри, Н/м, до шкіри:		
– сухої	490	480
– мокрої	250	210
Стійкість покриття:		
– до багаторазового вигину, бали	5	5
– до мокрого тертя, оберти	450	290
– до сухого тертя, оберти	2000	2000

Встановлено, що використання покривної композиції в складі з модифікованою дисперсією монтморилоніту дозволяє підвищити покривну здатність порівняно з використанням покривної композиції для контрольної партії. Покриття на основі модифікованої дисперсії монтморилоніту характеризуються високою адгезією до сухої і мокрої шкіри на рівні 490 та 250 Н/м відповідно. Слід відмітити також достатньо високу стійкість покриття до сухого та мокрого тертя для шкір дослідної партії. З урахуванням вимог

стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови» на ці показники на рівні 200 обертів для лицьових шкір, відповідно, в результаті оздоблення шкір покривними композиціями з використанням модифікованої дисперсії монтморилоніту досягнута стійкість до мокрого тертя на рівні – 450 обертів, що перевищує показники шкір контрольної партії.

На підставі проведених випробувань встановлено, що шкіри оздобленні із використанням модифікованого монтморилоніту характеризуються підвищеними показниками якості покриття. Використання модифікованого монтморилоніту для оздоблення шкір не вимагає переоснащення виробництва або додаткового устаткування, дозволяє розширити асортимент матеріалів для оздоблення та підвищити економічну ефективність виробництва шкір для верху взуття за рахунок економії матеріалів.

**Від підприємства:**

Директор виробництва



І.Л. Парфенова

**Від ЗВО:**

Професор кафедри товарознавства та митної справи КНТЕУ



О. Р. Мокроусова

Аспірант кафедри товарознавства та митної справи КНТЕУ



А.О. Бондарєва



«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 «Торговий Дім РІЧМЕН»  
 В.В.Суходольський  
 «10» грудня 2021 р.

Розрахунок

економічної ефективності від промислової апрабції полімерного оздоблення шкір для верху взуття з використанням модифікованого монтмюрлоніту

Собівартість продукції після промислової апрабції полімерного оздоблення шкір для верху взуття з використанням модифікованої дисперсії монтмюрлоніту (МДМ) змінилась за рахунок витрат хімічних матеріалів та зменшення витрат оздоблювальних матеріалів на виробництво 100 м<sup>2</sup> готових шкір (табл. 2).

Таблиця 2

№	Асортимент хімічних матеріалів	Ціна, грн/кг	Витрата покриттєвого складу, г/м <sup>2</sup>	Кратність обробки (кількість проходів)	Потреба у покриттєвому складі на 100 м <sup>2</sup> , кг	Витрати хімічних матеріалів на 100 м <sup>2</sup> за технологією, кг		Вартість хімічних матеріалів на 100 м <sup>2</sup> за технологією, грн	Економія хімічних матеріалів на 1 м <sup>2</sup> , грн	Зменшення собівартості готових шкір, грн на 100 м <sup>2</sup>
						Дослід	Контроль			
1	Сopround VR	128,80				4,76	4,76	613,33		
2	Smiteryl 2100	114,80				7,14	7,14	820,00		
3	Smitwax 1025	81,20	100	4	40	3,33	3,33	270,67		
4	SD black extra	149,80				-	5,71	-	856,00	
5	МДМ	32,33				4,76	-	153,95		
6	Вода	16,16				20,00	19,06	323,20	307,81	
7	Загалом							<b>2181,15</b>	<b>2867,81</b>	<b>686,7</b>
8	Загальне зменшення собівартості готових шкір за рахунок економії хімічних матеріалів								<b>6,87</b>	<b>686,7</b>

Очікувана економічна ефективність за результатами промислової апрабції становить 686,7 грн на 100 м<sup>2</sup> за рахунок економії хімічних матеріалів та відпорного зменшення собівартості шкір для верху взуття оздоблених з використанням модифікованої дисперсії монтмюрлоніту

Бухгалтер

Ковтун А.В







**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДЕРЖАВНИЙ ТОРГОВЕЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, тел. +38 (044) 531 47 41, e-mail: knute@knute.edu.ua, код ЄДРПОУ 44470624

21.06.2022 № 420/20

На № \_\_\_\_\_

**ДОВІДКА**

Бондарєва Анна Олександрівна, аспірант кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету дійсно з 23.09.2021 бере участь у виконанні науково-дослідної роботи «Формування властивостей матеріалів та оздоблювальних покриттів для виготовлення шкір» (термін виконання теми: III кв. 2021 р. – III кв. 2023 р.).

Державний торговельно-економічний університет є правонаступником Київського національного торговельно-економічного університету.

Номер державної реєстрації НДР 0121U113118.

Особистий внесок Бондарєвої Анни Олександрівни:

- обґрунтування факторів забезпечення якості натуральних шкір з покривним оздобленням;
- дослідження модифікації дисперсій монтморилоніту для оздоблювальних покриттів шкір;
- фізико-механічні та хімічні властивості полімерно-мінеральних композицій та плівок на їх основі;
- закономірності структурування полімерно-мінеральної композиції для оздоблення шкір;
- моделювання показників якості оздоблювального покриття шкір та оптимізація складу покривної композиції;
- оцінювання якості покриття та шкір з полімерно-мінеральним оздобленням.

Проректор з наукової роботи



Світлана МЕЛЬНИЧЕНКО



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ТОРГОВЕЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, тел. +38 (044) 531 47 41, e-mail: knute@knute.edu.ua, код ЄДРПОУ 44470624

23.09.2022 № 1689/22

На № \_\_\_\_\_

**ДОВІДКА**

Видана Бондаревій Анні Олександрівні, аспіранту денної форми навчання кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету, про те, що результати її дисертаційного дослідження на тему «Формування якості натуральних шкір з полімерно-мінеральним оздобленням» використано при підготовці лекцій та практичних занять з дисципліни «Товарознавство непродовольчих товарів» Київського торговельно-економічного фахового коледжу ДТЕУ.

Особистий внесок Бондаревої А.О.: підготовлено та проведено лекції за темами: «Класифікація та асортимент та властивості натуральних шкір одягово-галантерейного призначення», «Властивості натуральних шкір одягово-галантерейного призначення» та підготовлено ситуаційні завдання для проведення практичних занять за темою «Оцінювання сортності натуральних шкір» відповідно до навчальної та робочої навчальної програми дисципліни «Товарознавство непродовольчих товарів» для студентів Київського торговельно-економічного фахового коледжу ДТЕУ.

Проректор з наукової роботи



Світлана МЕЛЬНИЧЕНКО





## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2020. № 2. С. 97–109. (*Index Copernicus*, реферативна база даних «Україніка наукова», *Google Scholar*). DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2020\(34\)08](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2020(34)08). (Особистий внесок здобувача – встановлення змін фізико-механічних властивостей полімерного покриття з використанням монтморилоніту та обґрунтовано ефекти структуривання полімерної матриці для оздоблення шкір).

2. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Розробка та використання гібридних пігментів у покривному оздобленні шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. № 2 (283). С. 26–35. (*Google Scholar h5-Index*: 10; *Polish Scholarly Bibliography Score*: 2). DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2020-283-2-26-35>. (Особистий внесок здобувача – розроблено склад пігментного концентрату на основі монтморилоніту, досліджено показники якості покриття для оздоблення шкір).

3. Бондарєва А., Жалдак М., Мокроусова О. Україна на світовому ринку шкіряних матеріалів. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2021. № 2. С. 16–32. (*Index Copernicus*, реферативна база даних «Україніка наукова», *Google Scholar*). DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2021\(38\)02](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2021(38)02). (Особистий внесок здобувача – аналіз зовнішньоторговельної діяльності на ринку шкіряних матеріалів, порівняння й узагальнення статистичної інформації, висновок щодо ключових тенденцій розвитку ринку шкір різних способів оздоблення в Україні та світі).

4. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Касьян Е. Є. Моделювання показників якості покриття шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2021. № 4 (299). С. 115–122. (*Google Scholar h5-Index*: 10; *Polish Scholarly Bibliography Score*: 2). DOI: <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2021-299-4-115-122>. (Особистий внесок здобувача – проведено моделювання показників якості покриття шкір,

*оптимізацено склад покривної композиції на основі плівкоутворювачів та пігментного концентрату, досліджено вплив компонентів покривних композицій на експлуатаційні властивості покриття шкір).*

5. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena, Okhmat Olena. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 320. pp. 198–203. (Scopus). DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.320.198>. (Особистий внесок здобувача – розроблено алгоритм отримання пігментних концентратів на основі дисперсії монтморилоніту, досліджено адсорбцію аніонних барвників на модифікованій поверхні мінералу, досліджено показники отриманого пігментного концентрату).

6. Bondaryeva Anna, Mokrousova Olena. The acrylic/montmorillonite nanocomposites for leather finishing. ICAMS Proceedings of the International conference on Advanced Materials and Systems. 2020. С. 43–47. (Scopus). DOI: <https://doi.org/10.24264/icams-2020.I.3>. (Особистий внесок здобувача – аналіз впливу мінеральної складової на зміну властивостей полімерної матриці).

7. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК С14С 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Винахідники Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: КНТЕУ. № 202003432; заявл. 05.06.2020. опубл. 12.10.2020. офіційний бюлетень «Промислова власність», бюл. № 19/2020. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук, аналіз результатів, підготовка формули та опис корисної моделі).

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

8. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : колективна монографія ; за ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ успіху, 2020. С. 305–314.



*(Особистий внесок – досліджено вплив дисперсії монтморилоніту на ефективність зафарбовування шкіряного велюру).*

9. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Перспективи полімерно-мінерального оздоблення натуральних шкір. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі* : зб. тез доп. XVIII Всеукр. наук. конф. молодих учених та студентів, 18–19 квіт. 2019 р. Київ : КНУТД, 2019. С. 409–410. *(Особистий внесок – досліджено перспективні напрями в оздобленні шкір із застосуванням монтморилоніту).*

10. Кужель Я. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Пігментні концентрати для покривного оздоблення натуральних шкір. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості* : матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 14–15 лист. 2019 р. Херсон : ХНТУ. 2019. С.10–11. *(Особистий внесок – розроблено схему послідовної модифікації монтморилоніту для ефективної адсорбції аніонних барвників та досягнення високої криючої здатності пігментних концентратів).*

11. Anna Bondaryeva, Olena Mokrousova, Olena Okhmat. Hybrid pigments based on montmorillonite and anionic dyes for leather finishing. *Materials Engineering and Modern Manufacturing* : Book of abstract of the 28th International Baltic Conference, October 22-23. 2020. Lithuania, Kaunas. P. 29–30. *(Особистий внесок – досліджено властивості пігментних концентратів на основі монтморилоніту для оздоблення шкір).*

12. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. Пластифікація акрилового полімеру модифікованою дисперсією монтморилоніту. *Advanced Polymer Materials and Technologies* : зб. наук. праць за матер. III (дистанційної) Міжнар. наук. конф., 14–15 квіт. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 54–59. *(Особистий внесок – встановлено вплив модифікованого монтморилоніту на структурування та пластифікацію акрилових плівкоутворювачів).*

13. Бондарєва А. О., Кужель Я. А., Мокроусова О. Р. Гібридні пігменти для оздоблення шкір. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 13. *(Особистий внесок – проаналізовано доцільність застосування пігментних концентратів на основі монтморилоніту для полімерно-мінерального оздоблення шкір)*.

14. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 30. *(Особистий внесок – досліджено та проаналізовано якість рідинного фарбування шкіряного велюру із застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту)*.

15. Майстренко Л. А., Євтушок Д. П., Бондарєва А. О. Особливості структурування дерми нанокompозитами монтморилоніту. *Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія* : зб. тез Міжнар. наук.–практ. конф., 14–15 трав. 2020 р. Київ : КНУТД, 2020. С. 18. *(Особистий внесок – виявлено ефект структурування колагену дерми нанодисперсіями та композитами на основі монтморилоніту)*.

16. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Управління якістю шкір різних способів оздоблення. *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта* : зб. тез VIII Міжнар. наук.–практ. інтернет-конф., 22–23 квіт. 2021 р. Полтава : ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», 2021. С. 48–51. *(Особистий внесок – досліджено напрями управління якістю шкір удосконаленням та розробкою сучасних способів оздоблення шкір)*.

17. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Властивості полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Сучасна товарознавча експертиза: теоретичні розробки, практичний досвід, проблеми і перспективи тези доповідей* : Матеріали I-ої Міжнар. наук.–практ. конф., 30 верес. 2021 р.

Львів : Вид-во «Растр-7», 2021. С. 59–62. *(Особистий внесок – досліджено експлуатаційні властивості покриття та виявлено рівень якості оздоблених шкір).*

18. Жалдак М. П., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Інноваційні підходи до підвищення екологічності виробництва натуральних шкір. *Глобалізаційні виклики розвитку національних економік* : тези доп. II Міжнар. наук.–практ. конф., 19–21 жовт. 2021 р. Київ : КНТЕУ, 2021. С. 405–408. *(Особистий внесок – проаналізовано способи екологізації виробництва шкір на різних етапах виробництва із застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту).*

19. Охмат О. А., Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування експлуатаційних властивостей взуттєвого велюру у фарбувальних процесах. *Актуальні питання експертної та оціночної діяльності* : матер. II Міжнар. наук.–практ. конф., 25–26 лист. 2021 р. Старобільськ–Полтава, 2021. С. 44–46. *(Особистий внесок – досліджено ефективність впливу модифікованого монтморилоніту на показники якості та ефективність формування властивостей натуральних шкір).*