

СУЧАСНІ ТРЕНДИ ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРИ

Робота є продовженням раніше виконаних досліджень фізико-хімічних процесів виготовлення натуральної шкіри з використанням сучасних хімічних реагентів, спрямованих на зниження матеріаломісткості оброблення, підвищення якості готової продукції, екологізацію виробництва. Проведено аналіз, порівняння та систематизацію новітніх розробок щодо вдосконалення додублювання, наповнювання та жирування – найважливіших процесів рідинного оздоблення, які після дублення найбільшою мірою впливають на формування структури, технологічні та функціонально-споживчі властивості шкіри.

Ключові слова: шкіра, рідинне оздоблення, додублювання, наповнювання, жирування, матеріали.

N.V. PERVAIA, O.A. ANDREYEVA, I. I. LOSHKAREVA

Kyiv National University of Technologies and Design

MODERN TRENDS OF IMPROVEMENT OF LEATHER LIQUID FINISHING PROCESSES

The domestic leather industry is experiencing a substantial need for raw materials supplied to the industry enterprises in insufficient quantities and not always of the required quality. The more rational use of raw materials contributes to the search for additional technological opportunities in the processing of animal skins into genuine leather. The improvement of existing technologies, as well as the creation of new innovative technologies, is impossible without the use of effective chemical materials that can ensure the competitiveness of finished products while minimizing the environmental impact. This work is a continuation of previously performed studies of physicochemical liquid leather finishing processes using modern chemical reagents aimed at reducing the material consumption of processing, improving the quality of finished products, greening production. The analysis, comparison and systematization of the latest developments to improve retanning, filling and fatliquoring are the most important processes of liquid finishing, which, after tanning, have the greatest influence on the formation of leather structure, technological and functional-consumer properties. It is established that the majority of modern developments in the field of skin deepening, filling and greasing are devoted to the search, creation and research of chemical materials for carrying out these processes, with further adjusting of technological parameters by the use of new materials, studying the influence of processing conditions on the structure and properties of semi-finished and finished products, and also environmental ecology. Promising retanning-filling reagents include polymeric compounds based on acrylic and maleic acids, tannins with low formaldehyde content, and industrial waste modification products. Improvement in the process of fatliquoring is associated with the use of new generation substances of synthetic and natural origin or in general with the change of technological scheme, for example, by the use of pre-fatliquoring thermostable enzymes. The results of the work will be used to create a resource-saving technology for the production of shoe upper leather with predictable properties.

Key words: leather, liquid finishing, retanning, filling, fatliquoring, materials

Постановка проблеми

Кінцевим продуктом шкіряного виробництва є натуральна шкіра, отже, весь технологічний цикл її виробництва є не чим іншим, як перетворенням шкірного покриву тварин на цей продукт. Унікальні характеристики натуральної шкіри роблять її ідеальною для виготовлення найрізноманітніших виробів. Особливо важливий вплив на фізико-механічні, гігієнічні та інші властивості шкіри має рідинне оздоблення, до якого належать фарбувально-жирувальні процеси та операції, призначені для додаткового після дублення формування структури дерми, надання їй необхідних фізико-механічних властивостей та зовнішнього вигляду. Склад та послідовність виконання окремих етапів рідинного оздоблення неоднакові і залежать від виду та призначення вироблюваної шкіри. Процеси додублювання, наповнювання і жирування є тими процесами рідинного оздоблення, які після оброблення дубильними сполуками найбільш суттєво змінюють характеристики шкіряних виробів [1–3]. Порівняння з технологіями виробництва хромових шкір для верху взуття, прийнятими у країнах СНД, значна частина сучасних іноземних технологій передбачає підвищену витрату та розширений асортимент хімічних матеріалів для процесів рідинного оздоблення, у тому числі додублювання, наповнювання та жирування. І хоча впровадження таких технологій супроводжується поліпшенням використання сировини, зростає вірогідність зниження окремих показників шкіри й не завжди обґрунтованої витрати реагентів. Результати аналізу матеріаломісткості рідинного оздоблення шкір для верху взуття вітчизняних підприємств і деяких іноземних фірм на підставі зіставлення витрати сировини та хімічних матеріалів свідчать про необхідність розробки менш матеріаломістких, тобто ресурсощадних технологій цієї відповідальної стадії шкіряного виробництва [4].

Аналіз останніх джерел

Сучасне виробництво натуральної шкіри передбачає проведення багатьох технологічних процесів з використанням широкого асортименту хімічних матеріалів. Це обумовлено потребою у створенні високоякісної продукції з гарними експлуатаційними, естетичними, гігієнічними та споживчими властивостями [5]. Ефективність додублювання та наповнювання шкіри тісно пов'язана з глибиною дифузії матеріалів всередину дерми та з наповнюванням останньої. Поширеним реагентом для додублювання-наповнювання є акрилова смола. Але, оскільки її вміст у шкірі не можна оцінити візуально або кількісно, використання реагенту залежить від досвіду шкіряників. Виходячи з цього, у якості моделі флуоресцентних акрилових смол групою китайських вчених синтезовано 5-амінофлуоресцеїнмічену поліакрилову кислоту AF-РАА шляхом реакції фазового перенесення та очищення за допомогою гель-фільтрації. При застосуванні

AF-РАА для подвоєння-наповнювання встановили, що нову смолу можна добре візуалізувати і кількісно визначати у шкірі за допомогою флуоресцентної мікроскопії та програмного забезпечення Image J. Поліпшенню дифузії та фіксації акрилової смоли у дермі сприяють слабкість та менш компактне укладання колагенових волокон, підвищення кількості смоли, сумісне додублювання з деякими іншими аніонними додублюючими агентами [6]. Іншою групою китайських вчених у складі Jin L., Wang Y. та Zhu D. досліджено вплив на фізичні властивості шкіри ще одного нового додублюючого матеріалу – амфотерного акрилового сополімеру, одержаного шляхом вільно радикальної сополімеризації. Експериментально доведено, що додублювання цим продуктом на відміну від відомого полімеру може поліпшити такі важливі властивості шкіри як м'якість, міцність та забарвлення [7].

З кожним днем зростають ризики для здоров'я людей, пов'язані з використанням виробів з натуральної шкіри, яку виготовили з екологічно небезпечних хімічних матеріалів. Екомаркована шкіра та виготовлені з неї вироби мають великий попит у розвинених країнах. Ось чому концепція екомаркування змушує фахівців шукати шляхи розробки екологічно безпечних продуктів. Одним з ймовірних канцерогенів для людини вважається формальдегід. З урахуванням цього, у роботі [8] зроблено спробу отримати безформальдегідну шкіру шляхом використання синтанів без вмісту формальдегіду. Авторами порівняно три синтани (смола, акрил та білок), які не містять формальдегід, і два синтани, які містять формальдегід. Проведено випробування з визначення оптимальної витрати реагентів, необхідної для забезпечення належних властивостей шкіри. На підставі органолептичної оцінки, результатів випробування міцності та деяких інших характеристик шкіри виявлено, що її бажані властивості забезпечуються при витраті безформальдегідних синтанів на рівні 8, 10 та 12 %. Передбачено тісний взаємозв'язок між природою синтанів та їх здатністю надавати шкірі певних властивостей. Так, наприклад, ароматичні синтани зі збільшенням витрати мають тенденцію знижувати міцність та м'якість шкіри. Зв'язок між витратою синтанів та наповнюванням шкіри підтверджено результатами скануючої електронної мікроскопії. Експериментально встановлено, що оброблена безформальдегідними синтанами шкіра не містить вільний формальдегід, тобто не створює загрози здоров'ю споживача.

Властивості готової шкіри суттєво залежать від хімічної природи та будови застосованих матеріалів. Особливо це помітно на стадії жирування при використанні реагентів різного походження, оскільки кожен з них по-різному впливає на шкіряний напівфабрикат. Для досягнення комплексу бажаних властивостей та показників готової шкіри іноді застосовують суміші жирів [9]. У роботі [10] наведено результати порівняльного аналізу сульфатованого тригліцериду у якості стандартного жиру і трьох різних типів жирувальних матеріалів: сульфатованого риб'ячого жиру, акрилового полімеру з жирувальною здатністю і сульфатованого ефіру фосфорної кислоти, а також їх суміші із загальною вмістом активної речовини 10 %. Після оброблення зазначеними жирами напівфабрикату Vet блу товщиною 1,4 мм, одержаного зі шкіри ялівки за відомою методикою, оцінювали властивості шкіри (ступінь м'якості, маса, товщина, компактність у вигляді співвідношення між збільшенням товщини і ступенем м'якості, інтенсивність забарвлення, міцність на розрив, опір розриву) та кількість екстрагованого і леткого жиру. Було встановлено, що реагент на базі сульфатованих ефірів фосфорної кислоти забезпечує найкращу м'якість та фізичну стійкість шкіри. Жирувальний полімер сприяє одержанню шкіри з найменшою масою, найбільшою товщиною і компактністю, найнижчій кількості екстрагованих і летких жирів речовин. Сульфатований риб'ячий жир дає найбільш високу інтенсивність забарвлення шкіри і є самим м'яким реагентом з низькою леткістю речовин. Суміш трьох жирів не створює ніякого синергетичного ефекту.

Метою роботи є аналіз новітніх розробок з удосконалення процесів рідинного оздоблення натуральної шкіри. Виходячи з того, що на даній стадії шкіряного виробництва найбільший вплив на формування структури, технологічні та функціонально-споживчі властивості дерми мають процеси додублювання, наповнювання та жирування, поставлено завдання шляхом огляду, порівняння та систематизації новітніх досліджень у галузі зазначених процесів визначити основні тренди їх вдосконалення у напряму більш раціонального використання сировинно-матеріальних ресурсів, зменшення забруднення навколишнього середовища.

Виклад основного матеріалу

Сучасні розробки у галузі додублювання та наповнювання шкіри. Призначення процесу додублювання полягає у додатковому формуванні структури дерми, підвищенні її термостійкості, спорідненості з барвниками, міцності та стійкості до дії окиснювачів, а також в ущільненні лицьової поверхні. Процес наповнювання є одним із засобів вирівнювання властивостей натуральних шкір на топографічних ділянках та поліпшення їх якості. Слід зазначити, що хімічна природа призначених для проведення цих процесів реагентів обумовлює не лише властивості шкіри, а й активно впливає на дифузію і зв'язування барвників, жирувальних речовин, якість покривного фарбування. Для додублювання та наповнювання використовують різноманітні органічні та неорганічні сполуки: синтани, таніди, полімерні матеріали тощо. Оскільки деякі з них мають одночасно наповнювальну і додублювальну здатність, чіткого розмежування між цими процесами немає [1, 3].

У представленій авторами роботі [11] нові додублюючі матеріали синтезовано на базі акрилової кислоти як первинного мономера та восьми інших акрилатних мономерів (МАА-метилакрилової кислоти, ЕА-етилакрилату, ВА-бутилакрилату, VAc-вінілацетату, МА-метилакрилату, АМ-акриламиду, ІА-ітаконової кислоти, НЕА-2-гідроксиетилакрилату) у якості простих ефірів. Одержані реагенти використали для додублювання шкіряного напівфабрикату, після чого дослідили еластичність одержаної шкіри. Проведений експеримент показав, що м'які сомомери ВА та ЕА роблять більший внесок в еластичність шкіри, ніж інші сомомери.

За участі Zou X., Wu H. та Ye Q. синтезовано рідкий додублюючий агент PMMF на базі гідрофільних мономерів моноалкілмалеату FME та октадецилметакрилату MAO, гідрофобного мономера метакрилової кислоти MAA в присутності ініціатора персульфату амонію шляхом кополімеризації краплі води через вільно радикальні емульсії [12]. Структуру PMMF досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR). Вплив умов синтезу на властивості нового продукту вивчали за допомогою повного факторного експерименту. За оптимальних умов синтезу /температура 85 °C; масова частка персульфату амонію 5 % (у розрахунку на загальну масу мономерів); мольне співвідношення гідрофільних мономерів та MAA становить 1:1,5, FME та MAO – 3:2, додеканола та гексадекана у вигляді жирних спиртів з довгим ланцюгом та FME – 1:1; час краплеутворення активного мономера 1,5 год/ одержаний продукт виявив здатність до емульгування, а коефіцієнт пропускання світла 1-відсоткової водної емульсії PMMF становив 54,4 %. Використання нового реагенту для додублювання хромової шкіри з овчини надало їй суттєвої м'якості та водонепроникності.

Для покращення функціональних властивостей шкіри на практиці використовуються комбінації різних типів додублюючих реагентів, тому важливо зрозуміти індивідуальний вплив кожного з них на якість шкіри. Робота [13] була спрямована на визначення індивідуального впливу різної (4, 8 і 16 %) кількості фенолформальдегідної смоли, мелаїноформальдегідної смоли, акрилової смоли та біополімеру на фізичні властивості шкіри. Експериментально встановлено, що на міцність суттєво впливає підвищення кількості додублюючих реагентів понад 8 %, при цьому найбільший серед реагентів вплив має фенолформальдегідна смола. Мелаїноформальдегідна смола та біополімер впливають переважно на область пол. І якщо фенолформальдегідна смола покращує вихід по товщині, то щільність та вихід по площі поліпшуються з підвищенням кількості мелаїноформальдегідної смоли. Біополімер сприяє вирівнюванню лицьового шару шкіри. Здатність покращувати її гриф однакова для всіх реагентів. Через неоднорідну природу шкірної матриці не можна зробити змістовний висновок щодо результатів пористості, оскільки звичайний триразовий метод вимірювання є недостатнім для остаточної інтерпретації результатів, одержаних за допомогою порометрії капілярного потоку.

У спільній публікації індійських та ефіопських вчених [14] розглянуто синтез додублюючого агента з органічних речовин, які присутні в утвореному у паперовій та целюлозній промисловості чорному лузі. Органічні речовини спочатку екстрагували розчинником, потім виокремлювали у вигляді кислотних, не кислотних та органічних сполук, що не розкладаються. Кислотні та не кислотні органічні сполуки сульфували і додатково конденсували з формальдегідом для одержання продукту, ідеального для застосування. Для досягнення розміру частинок на рівні розмірів промислових синтанів моделювали реакції сульфування-конденсації. Продукти, конденсовані на базі кислотних та не кислотних компонентів, використовували замість відомих синтанів при додублюванні-наповнюванні. Одержані шкіри мали відтінок білого кольору та більш високу механічну міцність порівняно зі шкірами, одержаними з використанням комерційного фенольного синтану. Результати дослідження показали, що завдяки інноваційному процесу чорний луг можна перетворити на ефективний реагент для рідинного оздоблення шкіри, який може замінити фенол – продукт з високими кон'юнктурними коливаннями.

Важливу роль у виробництві шкіри відіграють аміносмоли завдяки здатності забезпечувати необхідний ефект наповнювання та фарбування. Проте, традиційно отримана аміносмола зазвичай містить вільний формальдегід, вміст якого у шкіряних виробках строго регламентований. Як зазначено вище, з підвищенням обізнаності про потенційні проблеми здоров'я людини через наявність формальдегіду на світовому ринку зростає попит на шкіри без формальдегіду. Авторами [15] синтезовано аміносмолу без формальдегіду внаслідок використання у якості конденсуючого реагенту гліюксалу. Встановлено оптимальні умови синтезу: молярне співвідношення мелаїну до гліюксалу 1:6, температура реакції 333 °K, тривалість три години. Експерименти з додублювання шкіри в присутності нового реагенту показали покращені або рівні характеристики (наповненість, м'якість, міцність, зовнішній вигляд) дослідних шкір порівняно зі шкірами, додубленими відомою аміносмолою.

Метою дослідження [16] було створити нову систему додублювання шкіри альдегідами, яка здатна поліпшити фізико-механічні властивості шкіри та зменшити вміст формальдегіду у ній. До складу системи включено нешкідливі для людини поліакрилово кислоту та поліуретанову поверхнево-активну речовину. Проаналізовано волокнисту структуру та фізико-механічні властивості дерми, обробленої цією системою; вивчено вплив деяких факторів на фізико-механічні властивості шкіри. Встановлено, що запропонована система виявляє кращий ефект додублювання. Ступінь зниження вмісту формальдегіду у шкірі становить 30,0 % і його можна довести до 39,3 %. Ефективність нової системи додублювання вказує на її корисність для створення екологічно чистого виробництва натуральної шкіри.

Робота [17] присвячена послідовному приготуванню аніонно-сульфованого мелаїноформальдегідного конденсату SMFC на водній основі з дуже низьким вмістом вільного формальдегіду. Структура олігомерного SMFC підтверджена за допомогою інфрачервоної (FTIR) та ультрафіолетової (UV) спектроскопії. Молекулярну масу конденсатів визначали шляхом гель-проникної хроматографії (GPC). Для оцінювання додублюючої здатності одержаних олігомерів напівфабрикат хромового дублення обробляли SMFC при різній витраті останнього (1, 2 та 3 % у розрахунку від маси голини). Крім додублювання, шкіру піддавали процесам фарбування та жирування за традиційною технологією. Результати дослідження показали покращення поглинання барвників й те, що обробленій SMFC шкірі притаманні щільність, м'якість та наповненість. Проте, найбільш важливим аспектом синтезованого продукту є дуже низький вміст у шкірі вільного формальдегіду (< 10 ppm).

Щорічно у шкіряній промисловості утворюється велика кількість білоквмісних відходів. Останнім часом у літературі описані різні способи вилучення білків. Однак, визначена за результатами спектрального аналізу середня молекулярна маса таких білків є надто низькою для досягнення ефекту додублювання. З урахуванням викладеного, у Бразилії запропоновано екологічно чистий спосіб модифікації білка різними дубильними речовинами [18]. Одержані у такий спосіб продукти використали під час експерименту з додублювання шкіри. За контрольовані показники обрали молекулярну масу застосованих дубильних речовин й такі характеристики шкіри як щільність, щільність лицьового шару, фізико-механічна стійкість та забарвлення, а також показник біохімічного споживання кисню (БСК) для стічних вод. Отримані результати підтвердили доцільність використання гідролізованого білка у поєднанні з глутаровим альдегідом для додублювання-наповнювання, яка виявилась у високій якості готової шкіри.

Новий додублюючий реагент – водорозчинний поліуретановий препарат на основі колагену – одержано полімеризацією з використанням ізоферондисоціанату, політетраметилефіргліколю, 1,4-бутандіолу, диметілопропіонової кислоти і триетиламіну. Для модифікації поліуретану під час синтезу додавали порошок колагену. Результати дослідження за методами інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR) та визначення розмірів частинок показали, що одержаний продукт має рівномірний розподіл частинок за розмірами, при цьому середній розмір частинок становить 70 нм. Крім того, після використання синтезованого реагенту для додублювання шкіри виявили, що він виявляє не лише хороший наповнювальний ефект, особливо в області пол, а й сприяє підвищенню температури усадки, міцності на розрив та опору розриву [19].

У КНУТД під керівництвом Андреевої О. А. всебічно досліджено вітчизняні колагенвмісні препарати, одержані за технологією ТОВ «Томіг» з голинних відходів шкіряного виробництва [20, 21]. З урахуванням низки позитивних властивостей (нетоксичності, екологічності, особливого амінокислотного складу, спорідненості з колагеном та багатьма хімічними матеріалами), проведено виробничі випробування з наповнювання хромових шкір для верху взуття зі шкур ВРХ подрібненим препаратом замість дефіцитних, дорогавартісних іноземних органічних дубителів. У порівнянні з контрольними дослідні шкіри виявилися більш міцними та наповненими, з кращими розкрійними властивостями та більш високою сортністю. Результати роботи рекомендовано впровадити у виробництво, це забезпечить економічний ефект за рахунок зменшення матеріальних витрат та покращення якості готової продукції.

Серйозна загроза шкіряного виробництва для екології навколишнього середовища виникає і через утворення на підприємствах галузі значної кількості хромової стружки. Тому впровадження «чистих» технологій та переробка цих відходів має життєво важливе значення. На думку авторів [22], колагеновий гідролізат більш економічно й чисто одержувати зі стружки, хімічно модифікованої, наприклад, акриловими мономерами у вигляді акрилової кислоти, акриламід, н-бутилакрилату та акрилонітрилу. За результатами нінгідринової реакції, FTIR та DSC акрилові мономери взаємодіють з колагеном з утворенням ковалентних зв'язків; це поліпшує термостабільність гідролізату колагену. Дослідження можливості використання під час додублювання білоквмісного реагента, модифікованого акриловими мономерами, виявило його здатність до підвищення фіксації сполук хрому в дермі, селективного наповнювання та покращення органолептичних властивостей шкіряного напівфабрикату.

Способи одержання багатьох синтанів базуються на підвищенні молекулярної маси низькомолекулярних ароматичних/аліфатичних мономерів шляхом реакцій додаткової полімеризації та конденсації. Недоліком реакції конденсації є використання канцерогенного формальдегіду. З урахуванням цієї проблеми синтезовано меламін-синтан на основі алюмінію, який не містить формальдегід, стабільний до рН 4,5 і має частинки з розміром 450-700 нм. Після додублювання новим синтаном одержано шкіру, що порівняно з контрольною має такі чудові органолептичні властивості, як наповненість, щільність лицьової поверхні, і такі гарні фізичні характеристики, як високі показники міцності при розриві та подовження [23].

Робота польських вчених [24] присвячена випробуванню шкіряного матеріалу Краст, для додублювання якого використали мінеральні, синтетичні та рослинні дубильні речовини, а також альдегіди. Поглинання, десорбцію та проникність водяної пари автори вивчали за двома незалежними методами: стандартним та UTH Radom. Також визначали м'якість, температуру усадки та водостійкість Красту. Результати випробувань показали, що гігієнічні властивості шкіри значною мірою залежать від виду застосованих додублюючих реагентів. Виявлено кореляцію між проникністю водяної пари і температурою усадки Красту, відповідність останнього вимогам стандарту.

Васардит А. із співавторами [25] проаналізував три типи гумінових кислот – неплавких аморфних, темнозабарвлених речовин, що входять до складу органічної маси торфу, бурого вугілля та ґрунту, які порівняли за вмістом функціональних груп, здатних до взаємодії з білковими речовинами шкіри. За хімічною будовою ці сполуки належать до високомолекулярних, переважно ароматичних, оксикарбонових кислот. Встановлено тотожність структури гумінових кислот зі структурою рослинних танідів, визначено можливість їх використання у якості дубильних або додублюючих реагентів.

Новітні ідеї у напрямку удосконалення жирування. Суть даного процесу полягає у введенні в дерму жирувальних речовин, які, адсорбуючись на поверхні структурних елементів і розташовуючись між ними, поділяють їх і надають дермі гнучкості, м'якості та гідрофобності. Одночасно ці реагенти збільшують взаємне ковзання структурних елементів, полегшуючи їх орієнтацію під впливом деформуючих зусиль. В результаті дерма набуває підвищеної міцності та пластичності. Досягнення ефекту жирування залежить від його способу та інтенсивності і особливо від виду та властивостей застосовуваних матеріалів. Вибір і витрата останніх залежать від виду сировини, призначення готової продукції та способу дублення [1, 3].

У [26] повідомляється про низку таких сучасних матеріалів фірми Stahl's як Salem PE – засіб для жирування на основі складного ефіру фосфору; Salem HSP – синтетичний жир; Salem LCN – лецитинвмісний жир, Corilene CP-MF – засіб для м'якшення та додублювання шкір. Зазначено високу ефективність цих матеріалів щодо виготовлення м'яких і світлостійких шкір.

Фахівцями фірми «TFL» розроблено новий аніонний продукт Coripol ALF на основі лецитину для жирування м'яких шкір. Продукт, який містить у своєму складі синтетичні та природні жирувальні речовини, має низьку в'язкість, гарну стійкість, підвищені показники термо- та світлостійкості [27].

У хімічному концерні «BASF» (Німеччина) розроблено лінію сучасних матеріалів для жирування шкір, у тому числі продукти Lipoderm Licker 1C та Lipamin Licker NO. До переваг першого продукту, одержаного на основі риб'ячого жиру, можна віднести здатність до утворення стійкої емульсії і надання шкірі міцності, м'якості, еластичності, наповненості та шовковистості. Lipamin Licker NO, який має густу пастоподібну консистенцію білого кольору, характеризується здатністю до розведення у холодній воді з одержанням стійких емульсій. Оскільки препарат стійкий до дії світла та не забарвлює шкіру, його можна застосовувати у виробництві білих та світлих шкір мінерального, рослинного та синтетичного методів дублення. У випадку рослинного дублення Lipamin Licker NO жирує лише поверхню напівфабрикату, що забезпечує гнучкість та еластичність шкіри. У випадку суміщеного дублення-жирування мінеральними дубителями Lipamin Licker NO забезпечує належне жирування напівфабрикату та надає поверхні стійкості до стирання в присутності незначної кількості води [28].

Ще однією фірмою з Німеччини – «Lanxess» – створено універсальний препарат на базі поліамідної карбонової кислоти, який можна використовувати у виробництві всіх видів шкір. До явних переваг препарату слід віднести прискорення процесу жирування, а також надання шкірі підвищеної стійкості до дії тепла та світла [29].

У роботі Мокроусової О. Р. [30] розглянуто підвищення енергоефективності післядубильних технологій шляхом суміщення процесів наповнювання та емульсійного жирування за наявності матеріалів поліфункціональної дії у вигляді жирувально-мінеральних композицій. Ефективність використання таких композицій значною мірою обумовлена їх агрегативною стійкістю, яка суттєво залежить від розміру, форми та заряду мінеральних частинок. Автором запропоновано отримання агрегативно стійких аніонних мінеральних дисперсій шляхом впливу лужних пептизаторів для підвищення дисперсності частинок мінералу та вирівнювання його поверхневого електричного заряду. Отримано жирувально-мінеральну композицію ЖМК, що включає суміш природних жирів та олій (соняшникова олія; риб'ячий жир; яловичий жир, одержаний з жировмісних відходів шкіряного виробництва). Розроблено технологію емульсійного жирування, що передбачає оброблення шкіряного напівфабрикату ЖМК при рідинному коефіцієнті 1,0, температурі 55 °С. Для шкір кольорових та нефарбованих допускається проведення жирування у новому робочому розчині, для шкір чорного кольору – у відпрацьованому фарбувальному. Витрата ЖМК – 7,0 % від маси струганого напівфабрикату (у перерахунку на 100 %-вий жир). Через 50 хв жирування в барабан вводять мурашину кислоту у кількості 0,5 % від маси струганого напівфабрикату у вигляді 10-відсоткового розчину і продовжують оброблення ще протягом 20 хв. Потім проводять промивання, фарбування та ще одне промивання.

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

Для виробництва м'якої еластичної шкіри до жирувальних складів можна включати рицинову олію. За результатами експериментальних досліджень [32] показники питомої ваги, заломлення, кислотного, йодного числа та числа омилення цілком відповідають технічним вимогам.

Групою вчених з Бангладеш досліджено можливість оброблення шкіряного напівфабрикату композицією на основі олій з насіння каранджи (*Pongamia pinnata L.*), до складу якої входить унікальний флаванол каранджи. Композицію готували шляхом сульфатування олій з додаванням гідроксиду натрію для забезпечення рН 5,0. Після жирування напівфабрикату козлини одержали шкіри з гарними фізико-механічними властивостями [33].

Позитивно впливає на властивості шкіряного напівфабрикату і жирування емульсією на основі модифікованої пальмової олії, яку попередньо аминують диетаноламіном в присутності метоксиду натрію, модифікують силіконовим маслом, що містить кінцеві гідроксильні групи, а потім етерифікують малеїновим ангідридом; одержаний продукт додатково обробляють бісульфітом натрію. Після емульсійного жирування з використанням цього препарату готові шкіри для одягу мали хорошу еластичність та наповненість [34].

Завданням винаходу [35] є розробка поліпшеного способу жирування шкір тварин. Поставлене завдання вирішується тим, що на шкіру декілька (два-п'ять) разів напилюють масло, жир або полімер, потім шкіру обробляють у стиснутому газі, причому кількість нанесених на шкіру речовин становить менш ніж 20 %, переважно менше ніж 15 %, особливо переважно менше ніж 10 % (у розрахунку від маси шкіри), причому шкіру обробляють за допомогою стиснутого діоксиду вуглецю при тиску 20–70 бар і температурі нижче 25 °С. Оброблення виконують до тих пір, поки маса шкіри не стане, що найменше, на 1 % менше від її початкової маси. Реагенти для жирування вибирають з наступної групи речовин: оксипропильовані жирні спирти та поліпропіленгліколь, а також їх суміші, етоксилати та пропоксилати жирних амінів, полігідроксильні сполуки, складні ефіри, похідні сахарів, складні сорбітанові ефіри, алкілполіглікозиди, гліцериди, силікони, парафін, прості поліефіри і фторвмісні сполуки. Завдяки зменшенню злипання молекул

цих речовини шкіра стає більша еластичною і тягучою. Це означає безпосередню перевагу щодо рентабельності для виробників шкіри та підвищену цінність для її споживачів.

Згідно з винаходом [36] для виготовлення якісної шкіри перед жируванням слід передбачити додублювання-наповнювання рослинними, синтетичними та акриловими дубителями при температурі 30–35 °С. Сам процес жирування доцільно проводити при температурі 60–65 °С з використанням композиції, до складу якої входять, %: природний жир (олія соняшникова або риб'ячий жир) – 1,7–2,0; кислота мурашина (85-відсоткова) – 2,0–2,5; алкен-малеїновий полімер (100-відсотковий) – 4,0–4,5. Для фіксації реагентів у два прийоми вводяться алюмокалієві галуни при витраті 0,3–0,4 % з додатковим використанням форміату натрію у кількості 0,3–0,4 %.

Для отримання еластичної шкіри з великим виходом по площі у винаході [37] пропонується змінити технологічний процес: після нейтралізації проводити спочатку м'якшення ферментами з додаванням 0,5–0,7 % жирувального препарату, а вже потім жирування та наповнювання напівфабрикату органічними дубителями. При використанні меншої кількості жиру не досягається рівномірний розподіл дубителів у структурі, що призводить до утворення жорсткої шкіри з невеликим виходом по площі. Надмірна кількість жиру знижує ефективність дії ферментів.

Висновки

Аналіз науково-технічної і патентної літератури свідчить про те, що більшість сучасних розробок у сфері додублювання, наповнювання та жирування як найважливіших процесів рідинного оздоблення шкіри присвячена пошуку, створенню та дослідженню хімічних матеріалів для проведення цих процесів з подальшим коригуванням технологічних параметрів шляхом використання нових матеріалів, вивчення впливу умов оброблення на структуру та властивості напівфабрикату і готової продукції, екологію навколишнього середовища. До перспективних реагентів для додублювання-наповнювання можна віднести полімерні сполуки, одержані на базі акрилової та малеїнової кислот, синтани з низьким вмістом формальдегіду, а також продукти модифікації промислових відходів. Удосконалення процесу жирування пов'язане з використанням більш ефективних речовин як синтетичного, так і природного походження в індивідуальному порядку та у вигляді композицій (сумішей), або взагалі зі зміною технологічної схеми, наприклад, шляхом застосування перед жируванням термостабільних ферментів.

Результати проведеного дослідження будуть використані при розробці ресурсоощадної технології виробництва шкіри для верху взуття з прогнозованими властивостями.

Література

1. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / [Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д.]. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
2. Palop R. Influence of Retanning and Fatliquoring Processes on the Characteristics of Goatskins / R. Palop, A. M. Manich, A. Marsal // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2006. – Vol. 101(11). – P. 399–407.
3. Островская А. В. Химия и технология кожи меха: Теоретические основы : [учеб. пособ.] / Островская А. В., Абдуллин И. Ш., Литфуллина Г. Г. – М. : Изд. Юрайт, 2017. – 162 с.
4. Андреева О. А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблювання шкір / О. А. Андреева // Легка промисловість. – 2005. – № 1. – С. 49–50.
5. Первая Н. В. Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей сучасних препаратів для жирування шкіряного напівфабрикату / Н. В. Первая, О. А., Андреева, А. В. Ніконова [та ін.] // Легка промисловість. – 2018. – № 3. – С. 54–58.
6. Yunhang Zeng Visualization and Quantification of Penetration / Mass Transfer of Acrylic Resin Retanning Agent in Leather using Florescent-Tracing Technique / Yunhang Zeng, Ying Song, Jing Li // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2016. – Vol. 111(11). – P. 398–405.
7. Jin L. Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather / L. Jin, Y. Wang, D. Zhu // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 284-286. – P. 1925–1928.
8. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning: Part 1. Benchmarking for the evolution of a single syntan system / P. Thanikaivelan, C. R. Mohan, S. Saravanabhavan // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2007. – Vol. 102(10). – P. 306–314.
9. Лисенко Н. В. Товарознавча оцінка шкір із гідрофобною обробкою для взуття спеціального призначення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.18.08 «Товарознавство непродовольчих товарів» / Н. В. Лисенко. – Львів, 2015. – 21 с.
10. The influence of the fatliquor on the physico-chemical properties of leather [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.leathermag.com/news/newsthe-influence-of-the-fatliquor-on-the-physico-chemical-properties-of-leather>
11. Jianzhong M. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / M. Jianzhong, L. Hua // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2008. – Vol. 103(11). – P. 363–369.
12. Zou X. Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent / X. Zou, H. Wu, Q. Ye // Shiyou Huagong (Petrochemical Technology). – 2009. – Vol. 38(12). – P. 1327–1330.
13. Sathish M. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers /

- M. Sathish, B. Subramanian, J. R. Rao // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2019. – 114(3). – P. 94–102.
14. Mohan Vedhanayagam Value added leather auxiliaries from paper and pulp industry waste / Mohan Vedhanayagam, Tewodros Kassa Teddy, Kalarical Janardhanan Sreeram // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2015. – Vol. 110(9). – P. 295–301.
15. Xie H. Melamine glyoxal resin as a retanning agent – Preparation and application / Xie H., Sun Q., Liao X. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2014. – Vol. 98(1) – P. 17–22.
16. Sun X. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties / Sun X., Jin Y., Lai S. // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 175. – P. 199–206.
17. Jaisankar S. N. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / Jaisankar S. N., Gupta S., Lakshminarayana Y. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2010. – Vol. 105(9). – P. 289–296.
18. Gutterres M. Leather retanning with hydrolysed protein / M. Gutterres, I. V. da Silva // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2010. – Vol. 105(6). – P. 195–202.
19. Li C. Preparation and application of collagen-based water borne polyurethane retanning agent / Li C., Taotao Q., Li X. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2017. – Vol. 101(3). – P. 149–154.
20. Терза М. М. Дослідження препаратів колагену / М. М. Терза, О. А. Андреева // Вісник Хмельницького національного університету. – 2011. – № 4. – С. 128–131.
21. Андреева О. А. Дослідження структури та властивостей біотехнологічного колагенвмісного препарату / О. А. Андреева, Л. А. Майстренко, А. В. Ніконова // Наукові праці НУХТ. – 2018. – Том 24(5). – С. 39–43.
22. Su D. Preparation of protein retanning agent by grafting modification of collagen hydrolysate extracted from chrome shavings / Su D., Wang K., Chen X. // 32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, IULTCS-2013. – 2013. – P. 240.
23. Sathish M. Development of Aluminum-melamine Formulation for Retanning Application / Sathish M., Mohammad Jamal Azhar Z., Aravindhana R. // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2016. – Vol. 111(2). – P. 44–52.
24. Zarlok J. Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers / J. Zarlok, M. Kowalska, K. Smiechowski // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2017. – Vol. 101(1). – P. 21–26.
25. Bacardit A. Determination of functional groups of humic derivatives as tanning-retanning agents / Bacardit A., Shendryk A., Morera J. M. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2011. – Vol. 95(6). – P. 259–262.
26. New products unveiled at Stahl's new lab extension // Leather Int. – 2009. – Vol. 211. – P. 32.
27. New fatliquor for soft articles from TFL // World Leather. – 2011. – Vol. 24(2). – P. 6.
28. Pocket Book for the Leather Tehnologist [Електронний ресурс]. – Режим доступу :
29. <https://dokumen.tips/documents/pocket-book-for-the-leather-technologists.html>
30. Leather softening technology // IDC Leder und Haute Markt. – 2009. – № 1. – P. 38.
31. Мокроусова О. Р. Сучасні напрями енергозбереження в технологіях виробництва шкіри /
32. О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. – 2013. – № 6. – С. 205–211.
33. Пат. 2206621 РФ, МПК С14С 9/02. Состав для жирования кож / Морозов Ю. Д., Евдокимова А. В., Ягафарова И. И. – № 2002121225/12 ; заявл. 05.08.02 ; опубл. 20.06.03, Бюл. № 12.
34. Tawfik H. M. Using characterization and synthesis of fatliquor from sudanese castor oil / H.M. Tawfik, Dr. G. A. Gasmelseed, Faki E. F. Mohammed // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. – 2017. – Vol. 6(2). – P. 11–16.
35. Fatliquor preparation from Karanja seed oil (*Pongamia pinnata* L.) and its application for leather processing / Arifur Hai Quadery, Md. Tushar Uddin, Md. Abdul Kashem Azad // Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 8(1). – P. 54–58.
36. Wang C. Preparation of organosilicone modified palm oil fatliquor / C. Wang, S. Feng, J. Wu // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2011. – Vol. 106(5). – P. 161–169.
37. Пат. 2401865 РФ, МПК С14С 9/02, С14 С 9/02, С 14 С 5/00, С14С 1/0. Способ жирования кож / Айслер Хельмут, Маркуссон Андерс, Андреассен Йозефине, Картхойзер Йоахим. – № 2008137588/12 ; заявл. 01.02.07 ; опубл. 27.03.10, Бюл. № 20.
38. Пат. 70418 Україна, МПК С14С 3/00. Спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації шкіри / Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Омельченко Н. В. – № u201113852 ; заявл. 24.11.11 ; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11.
39. Пат. 115609 Україна, МПК С14С 1/06, 3/06. Спосіб оброблення шкіряного напівфабрикату хромового дублення / Данилкович А. Г. – № a2016 01466 ; заявл. 18.02.16 ; опубл. 27.11.17, Бюл. № 22.

References

1. Osnovy stvorennia suchasnykh tekhnolohii vyrobnytstva shkiry ta khutra : monohrafiia / [Horbachov A. A., Kerner S. M., Andreieva O. A., Orlova O. D.]. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
2. Palop R. Influence of Retanning and Fatliquoring Processes on the Characteristics of Goatskins / R. Palop, A. M. Manich, A. Marsal // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2006. – Vol. 101(11). – P. 399–407.

3. Ostrovskaia A. V. Khymyia y tekhnolohyia kozhy mekha: Teoretycheskye osnovy : [ucheb. posob.] / Ostrovskaia A. V., Abdullin Y. Sh., Lytfullyna H. H. – M. : Yzd. Yurait, 2017. – 162 s.
4. Andreieva O. A. Vyznachennia neobkhdnosti rozrobky resursozberihaiuchykh tekhnolohii ridynnoho ozdoblivannia shkir / O.A. Andreieva // Lehka promyslovist. – 2005. – № 1. – S. 49–50.
5. Pervaia N. V. Doslidzhennia fizyko-khimichnykh i tekhnolohichnykh vlastyvosei suchasnykh preparativ dia zhyruvannia shkiranoho napivfabrykatu / N. V. Pervaia, O. A., Andreieva, A. V. Nikonova [ta in.] // Lehka promyslovist. – 2018. – № 3. – S. 54–58.
6. Yunhang Zeng Visualization and Quantification of Penetration / Mass Transfer of Acrylic Resin Retanning Agent in Leather using Florescent-Tracing Technique / Yunhang Zeng, Ying Song, Jing Li // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2016. – Vol. 111(11). – R. 398–405.
7. Jin L. Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather / L. Jin, Y. Wang, D. Zhu // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 284-286. – R. 1925–1928.
8. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning: Part I. Benchmarking for the evolution of a single sytan system / P. Thanikaivelan, C. R. Mohan, S. Saravanabhavan // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2007. – Vol. 102(10). – R. 306–314.
9. Lysenko N. V. Tovaroznavcha otsinka shkir iz hidrofobnoi obrobkoiu dia vzuttia spetsialnoho pryznachennia : avtoref. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kand. tekhn. nauk : spets. 05.18.08 «Tovaroznavstvo neprodovolchykh tovariv» / N. V. Lysenko. – Lviv, 2015. – 21 s.
10. The influence of the fatliquor on the physico-chemical properties of leather [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu : <http://www.leathermag.com/news/newsthe-influence-of-the-fatliquor-on-the-physico-chemical-properties-of-leather>
11. Jianzhong M. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / M. Jianzhong, L. Hua // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2008. – Vol. 103(11). – R. 363–369.
12. Zou X. Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent / X. Zou, H. Wu, Q. Ye // Shiyu Huagong (Petrochemical Technology). – 2009. – Vol. 38(12). – R. 1327–1330.
13. Sathish M. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers / M. Sathish, B. Subramanian, J. R. Rao // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2019. – 114(3). – R. 94–102.
14. Mohan Vedhanayagam Value added leather auxiliaries from paper and pulp industry waste / Mohan Vedhanayagam, Tewodros Kassa Teddy, Kalarical Janardhanan Sreeram // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2015. – Vol. 110(9). – R. 295–301.
15. Xie H. Melamine glyoxal resin as a retanning agent – Preparation and application / Xie H., Sun Q., Liao X. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 2014. Vol. 98(1). P. 17–22.
16. Sun X. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties / Sun X., Jin Y., Lai S. // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 175. – R. 199–206.
17. Jaisankar S. N. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / Jaisankar S. N., Gupta S., Lakshminarayana Y. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2010. – Vol. 105(9). – R. 289–296.
18. Gutterres M. Leather retanning with hydrolysed protein / M. Gutterres, I. V. da Silva // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2010. – Vol. 105(6). – R. 195–202.
19. Li C. Preparation and application of collagen-based water borne polyurethane retanning agent / Li C., Taotao Q., Li X. // Journal of the Society of Leather Tecologists and Chemists. 2017. Vol. 101(3). P. 149–154.
20. Tehza M. M. Doslidzhennia preparativ kolahenu / M. M. Tehza, O. A. Andreieva // Herald of Khmelnytskyi National University. – 2011. – № 4. – S. 128–131.
21. Andreieva O. A. Doslidzhennia struktury ta vlastyvosei biotekhnolohichnoho kolahenvmisnoho preparatatu / O. A. Andreieva, L. A. Maistrenko, A. V. Nikonova // Naukovi pratsi NUKhT. – 2018. – Tom 24(5). – S. 39–43.
22. Su D. Preparation of protein retanning agent by grafting modification of collagen hydrolysate extracted from chrome shavings / Su D., Wang K., Chen X. // 32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, IULTCS-2013. 2013. P. 240.
23. Sathish M. Development of Aluminum-melamine Formulation for Retanning Application / Sathish M., Mohammad Jamal Azhar Z., Aravindhan R. // Journal of the American Leather Chemists Association. 2016. Vol. 111(2). P. 44–52.
24. Zarlok J. Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers / J. Zarlok, M. Kowalska, K. Smiechowski // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 2017. Vol. 101(1) P. 21–26.
25. Bacardit A. Determination of functional groups of humic derivatives as tanning-retanning agents / Bacardit A., Shendryk A., Morera J. M. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2011. – Vol. 95(6). – R. 259–262.
26. New products unveiled at Stahls new lab extension // Leather Int. – 2009. – Vol. 211. – P. 32.
27. New fatliquor for soft articles from TFL // World Leather. – 2011. – Vol. 24(2). – R. 6.
28. Pocket Book for the Leather Tehnologist [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu :
29. <https://dokumen.tips/documents/pocket-book-for-the-leather-technologists.html>
30. Leather softening technology // IDC Leder und Haute Markt. – 2009. – № 1. – P. 38.
31. Mokrousova O. R. Suchasni napriamy enerhozberezhennia v tekhnolohiiah vyrobnytstva shkiry /
32. O. R. Mokrousova // Visnyk KNUVD. – 2013. – № 6. – S. 205–211.
33. Pat. 2206621 RF, MPK S14S 9/02. Sostav dlia zhyrovannia kozh / Morozov Yu. D., Evdokymova A. V., Yahafarova Y. Y. – № 2002121225/12 ; zaiavl. 05.08.02 ; opubl. 20.06.03, Biul. № 12.
34. Tawfik H. M. Using characterization and synthesis of fatliquor from sudanese castor oil / H. M. Tawfik, Dr. G. A. Gasmelseed, Faki E. F. Mohammed // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. – 2017. – Vol. 6(2). – P. 11–16.
35. Fatliquor preparation from Karanja seed oil (Pongamia pinnata L.) and its application for leather processing / Ariful Hai Quadery, Md. Tushar Uddin, Md. Abdul Kashem Azad // Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 8(1). – P. 54–58.
36. Wang C. Preparation of organosilicone modified palm oil fatliquor / C. Wang, S. Feng, J. Wu // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2011. – Vol. 106(5). – P. 161–169.
37. Pat. 2401865 RF, MPK S14S 9/02, C14 C 9/02, C 14 C 5/00, C14C 1/0. Sposob zhyrovannia kozh / Aisler Khelmut, Markusson Anders, Andreassen Yozefyne, Kartkhozher Yoakhym. – № 2008137588/12 ; zaiavl. 01.02.07 ; opubl. 27.03.10, Biul. № 20.
38. Pat. 70418 Ukraina, MPK S14S 3/00. Sposib emulsiinoho zhyruvannia-hidrofobizatsii shkiry / Lishchuk V. I., Danylkovych A. H., Omelchenko N. V. – № u201113852 ; zaiavl. 24.11.11 ; opubl. 11.06.12, Biul. № 11.
39. Pat. 115609 Ukraina, MPK S14S 1/06, 3/06. Sposib obrobлення shkiranoho napivfabrykatu khromovoho dublennia / Danylkovych A. H. – № a2016 01466 ; zaiavl. 18.02.16 ; opubl. 27.11.17, Biul. № 22.

Рецензія/Peer review : 12.06.2019 р.

Надрукована/Printed : 23.07.2019 р.

Рецензент: : д.т.н., проф. Мокроусова О.Р.