

А.В. НИКОНОВА, О.А. АНДРЕЄВА, Л.А. МАЙСТРЕНКО  
Київський національний університет технологій та дизайну

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПРОЦЕСУ ТИТАНОВОГО ДУБЛЕННЯ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ

*Наведено результати повного факторного експерименту процесу титанового дублення в присутності полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти. Одержано адекватну математичну модель, що описує вплив умов обробки на показники напівфабрикату овчини. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено оптимальні параметри, які забезпечують скорочення процесу дублення, підвищення вибирання дубителя з розчину, покращення властивостей напівфабрикату.*

*Ключові слова: титанове дублення, полімерна сполука, шкіряний напівфабрикат, модель, параметри*

A.V. NIKONOVA, O.A. ANDREYEVA, L.A. MAISTRENKO  
Kyiv National University of Technologies and Design

### DETERMINATION OF THE OPTIMAL PARAMETERS OF TITANIUM TANNING PROCESS USING POLYMERIC COMPOUND BASED ON A MALEIC ACID

*The results of the full factorial experiment to description of the titanium tanning process using polymeric compound based on maleic acid were described. It was obtained adequate mathematical model that describes the dependence of influence of processing conditions on induces of semi-finished after tanning obtained from sheepskin. The rational conditions of tanning using computer modelling were determined. It is that provides the reduce cycle times; improve the exhaustion of tanning agent and properties of semi-finished leather.*

*Keywords: titanium tanning, polymeric compound, semi-finished leather, model, parameters.*

#### Вступ

В умовах сьогодення до виробів з натуральної шкіри висуваються жорсткі вимоги не лише в ракурсі їх експлуатаційних, естетичних та гігієнічних властивостей. Під час вибору одягу, взуття або галантерейних виробів споживач оцінює безпечність застосованих матеріалів, які під час експлуатації будуть впливати на людину. Традиційно дублення вважається одним з найважливіших процесів шкіряного виробництва, що докорінно змінює властивості дерми, перетворюючи її на шкіру [1]. Донині найпоширенішим є дублення сполуками тривалентного хрому. Однак, використання хромового дубителя намагаються обмежити або взагалі виключити з технологічного циклу, що, пояснюється, насамперед, нестабільністю цих сполук та окисненням до біотоксичних сполук шестивалентного хрому [2]. Продукти окиснення є канцерогенними, провокують подразнення дихальних шляхів та виникнення алергічних реакцій, що, в свою чергу, негативно позначається на здоров'ї людини. Застосування сучасних хромощадних технологій не вирішує вказані проблеми – сполуки хрому все одно залишаються у шкіряних виробках [3, 4].

У зв'язку з цим більшість наукових розробок присвячені можливості використання альтернативних способів дублення та хімічних матеріалів, які є більш екологічно безпечними для людини і навколишнього середовища і дозволяють не тільки частково, а й повністю замінити дубильні сполуки хрому [5, 6].

Однією з альтернатив хромового дублення шкір є дублення сполуками титану, яке дозволяє усунути певні недоліки дубильних сполук хрому. На практиці титанове дублення знайшло застосування в комбінуванні з іншими дубителями органічного та мінерального походження для виробництва певного асортименту шкір, головним чином, підошовних і лимарно-сідельних [7–10]. Перспектива застосування сполук титану для дублення шкір більш широкого асортименту зазначена в обмеженій кількості робіт [11–14]. Тому подальше удосконалення та розробка ресурсощадних технологій із застосування сполук титану є актуальним і повинно ґрунтуватись на об'єктивному регулюванні технологічних параметрів дублення шляхом використання сучасних доступних, нетоксичних хімічних матеріалів, здатних прискорювати дифузійну складову процесу та забезпечувати максимальну фіксацію дубителів дермою для отримання якісних шкір сучасного асортименту. Прикладом таких матеріалів можуть бути водорозчинні полімерні сполуки на основі малеїнової та акрилової кислот, що чудово суміщаються з колагеном й іншими застосованими хімічними реагентами під час дублення сполуками хрому [15–17].

У попередній роботі авторами досліджено процес безпикельного титанового дублення овчини в присутності цих полімерних сполук [18]. Встановлено доцільність застосування полімалеїнату перед дубленням зі зливом відпрацьованого полімерного розчину, що підтверджено скороченням тривалості процесу при достатньо високих показниках гідротермічної стійкості та формування об'єму, покращанні органолептичної оцінки напівфабрикату «Вет-вайт». Разом з тим, в умовах експерименту змінювали лише вид полімеру та послідовність його введення, ось чому метою даної роботи було визначити оптимальні умови титанового дублення в присутності полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти. Для здійснення мети поставлено завдання визначити вплив умов обробки на перебіг технологічного процесу та властивості напівфабрикату «Вет-вайт», встановити раціональні параметри процесу дублення.

#### Об'єкти та методи дослідження

За об'єкт дослідження обрано процес титанового дублення шкіри в присутності полімерної сполуки

на основі малеїнової кислоти, предмет – встановлення закономірностей даного процесу в результаті заміни пікелювання полімерною обробкою голини і використання альтернативного мінерального дубителя – сульфатотитанілату амонію.

У роботі використали м'якшену голину овчини, отриману за технологією виробництва одягової хромової шкіри з цього виду сировини [19]. Вибір овчеї сировини зумовлений її поширеністю в Україні, а також пухкою структурою дерми, що полегшує виявлення ефектів її формування та наповнення [20].

Зразки овчини обробляли шляхом заміни традиційної пікельної підготовки перед дубленням на полімерну обробку. У якості полімерної сполуки використано похідну малеїнової кислоти (продукт Kro), активністю 21,5 %, що є нетоксичним, водорозчинним, стійким до дії електролітів реагентом [16].

Групи зразків голини комплектували за методом асиметричної бахроми по три зразки у кожній групі. Після полімерної обробки дослідних групах 1–8 відпрацьований розчин зливали, а процес дублення виконували у новому розчині з попередньою обробкою голини сумішшю хлориду та сульфату натрію у кількості 5,0 % протягом 15 хв для попередження кислотної бубняви. Витрата продукту Kro становила 1,0–3,0 %, температура 36–38 °С, тривалість 1–2 год, рідинний коефіцієнт 1,0.

Процес дублення проводили сульфатотитанілатом амонію (СТА) основністю 40,4 % та активністю 22,4 % у перерахунку на оксид титану. Дубитель дозували у сольовий розчин при витраті 3,0–5,0 % (у перерахунку на оксид титану) і температурі 36–38 °С. Для підвищення фіксації дубителя при повному профарбуванні зрізу напівфабрикату сполуками титану (визначали за жовтим забарвленням пероксидом водню) додавали розведену у воді (1:20) суміш карбонату натрію та уротропіну у кількості 3,5 %. Витрату хімічних матеріалів розраховували від вихідної маси зразків. У всіх випадках закінчення процесу дублення визначали за стабільним значенням температури зварювання.

Дослідження виконували в лабораторних умовах в скляних ємностях об'ємом 1 л на установці для збовтування, завдяки чому забезпечувалися необхідний температурний режим та постійне перемішування (частота обертання 8–10 хв<sup>-1</sup>). Під час обробки дослідних груп ускладнень не виявлено, а зразки напівфабрикату «Вет-вайт» були наповненими, м'якими, з чистою шовковистою лицьовою поверхнею.

Для отримання об'єктивних результатів дослідження використано традиційні фізико-хімічні та сучасні методи аналізу, у тому числі статистичний та комп'ютерне моделювання [21–25]. Ступінь відпрацювання робочих розчинів визначали фотоколориметричним методом. Враховуючи, що інтенсивність проникнення та міцність фіксації дубильних речовин в дермі обумовлені взаємозв'язаними чинниками (вид та витрата застосовуваних матеріалів, тривалість обробки тощо), для визначення параметрів процесу безпикельного титанового дублення застосували метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2<sup>3</sup>, що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу, обрати більш оптимальний варіант [23, 26]. Похибка експерименту склала менше 3,0 %.

Після серії попередніх дослідів визначили найбільш важливі фактори:  $X_1$  – витрата полімеру, %;  $X_2$  – витрата титанового дубителя, %;  $X_3$  – тривалість обробки полімером, год, а також їх рівні та інтервал варіювання (табл. 1).

Таблиця 1

Найменування фактору	Витрата, %		Тривалість, год.
	Kro	СТА	
Кодоване позначення	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Нульовий рівень $x_{i0}$	2,0	4,0	0,5
Інтервал варіювання $\Delta x_i$	1,0	1,0	0,5
Нижній рівень $x_{i\min}$	1,0	3,0	1,0
Верхній рівень $x_{i\max}$	3,0	5,0	2,0

Таблиця 2

№	Значення факторів			Значення вихідної змінної (функції відгуку)								
				OT, %			$T_{зв}$ , °С			VR, см <sup>3</sup> /100 г білка		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{1u}^1$	$Y_{2u}^1$	$Y_u^1$	$Y_{1u}^2$	$Y_{2u}^2$	$Y_u^2$	$Y_{1u}^3$	$Y_{2u}^3$	$Y_u^3$
1	+1	+1	+1	12,1	12,2	12,2	88,0	89,0	88,5	143,9	145,8	144,9
2	-1	+1	+1	12,9	12,8	12,9	90,0	90,0	90,0	135,0	136,2	135,6
3	+1	-1	+1	12,1	11,9	12,0	88,0	87,0	87,0	123,2	118,7	121,0
4	-1	-1	+1	11,7	11,6	11,7	89,0	89,0	89,0	143,8	143,6	143,7
5	+1	+1	-1	12,7	12,9	12,8	90,0	90,0	90,0	120,7	119,5	120,1
6	-1	+1	-1	12,5	12,9	12,7	90,0	89,0	89,5	134,5	135,2	134,9
7	+1	-1	-1	10,9	10,6	10,8	83,0	85,0	84,0	141,9	145,2	143,6
8	-1	-1	-1	10,7	10,9	10,8	86,0	88,0	87,0	122,5	124,2	123,4

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники шкіряного напівфабрикату, які дають достатньо повне уявлення про ефективність процесу дублення: масову частку оксиду титану (OT), температуру зварювання ( $T_{зв}$ ) та об'ємний вихід (VR). Матриця планування та параметри оптимізації наведені у табл. 2.

Для розрахунку та побудови оптимальної області процесу безпикельного титанового дублення використали комп'ютерне моделювання за допомогою програми *MathCAD 15 Portable* [27].

### Результати дослідження, їх обговорення

Після обробки результатів експерименту отримали адекватні математичні моделі рівнянь регресії (1–3) в кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників напівфабрикату від витрати основних матеріалів і тривалості полімерної обробки:

а) *масова частка оксиду титану:*

$$Y_u^1 = 11,99 + 0,66 X_2 + 0,21 X_3 - 0,11 X_1 X_2 - 0,31 X_2 X_3 - 0,14 X_1 X_2 X_3 \quad (1)$$

Критерій Фішера  $F = 1,77 < F_{табл} = 3,58$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f_1 = 2$ ; число ступенів свободи у чисельнику  $f_2 = 2$ ), рівняння адекватне; критерій Кохрена  $G = 0,40 < G_{табл} = 0,68$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду  $S_{20} = S_{2u} = 0,025$ ; значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента):  $t_{табл} = 2,31$ , тоді  $t_{b0} = 11,99 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 0,95 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b2} = 16,76 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b3} = 5,38 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b12} = 2,85 > t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b13} = 1,58 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b23} = 7,91 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b123} = 4,38 > t_{табл}$ , значущий.

б) *температура зварювання:*

$$Y_u^2 = 88,06 - 0,56 X_1 + 1,19 X_2 + 0,69 X_3 + 0,56 X_1 X_2 - 0,69 X_2 X_3 - 0,56 X_1 X_2 X_3 \quad (2)$$

Критерій Фішера  $F = 0,41 < F_{табл} = 3,5$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f_1 = 2$ ; число ступенів свободи у чисельнику  $f_2 = 1$ ), рівняння адекватне; критерій Кохрена  $G = 0,36 < G_{табл} = 0,68$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду  $S_{20} = S_{2u} = 0,688$ ; значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента):  $t_{табл} = 2,31$ , тоді  $t_{b0} = 42,83 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 2,71 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b2} = 5,73 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b3} = 3,32 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b12} = 2,71 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b13} = 0,90 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b23} = 3,32 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b123} = 2,71 > t_{табл}$ , значущий.

в) *об'ємний вихід:*

$$Y_u^3 = 133,37 - 1,01 X_1 + 2,91 X_3 - 2,37 X_1 X_3 + 3,47 X_2 X_3 + 1,37 X_1 X_2 X_3 \quad (3)$$

Критерій Фішера  $F = 0,41 < F_{табл} = 3,58$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f_1 = 2$ ; число ступенів свободи у чисельнику  $f_2 = 2$ ), рівняння адекватне; критерій Кохрена  $G = 0,49 < G_{табл} = 0,68$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду  $S_{20} = S_{2u} = 2,57$ ; значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента):  $t_{табл} = 2,31$ , тоді  $t_{b0} = 333,06 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 2,51 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b2} = 1,20 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b3} = 7,26 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b12} = 0,92 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b13} = 5,92 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b23} = 8,37 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b123} = 20,90 > t_{табл}$ , значущий.

З одержаних рівнянь регресії випливає, що для вмісту оксиду титану і термостійкості найбільш вагомим з окремих факторів є витрата титанового дубителя, з підвищенням якої дані показники зростають. Позитивно впливає на ці показники і тривалість полімерної обробки. На об'ємний вихід впливає витрата полімеру, підвищення якої небажане. У той же час, позитивним для формування структури дерми виявився сумісний вплив всіх трьох факторів.

З метою більш детального визначення умов безпикельного титанового дублення додатково проаналізували кількісні показники, які мають не менш важливе практичне значення, ніж наведені вище: тривалість процесу, ступінь вибирання з робочих розчинів реагентів, кількість утворених термостійких зв'язків у  $10^5$  г білка, вихід по товщині (табл. 3–4). Для порівняння врахували показники напівфабрикату контрольної групи 9к, дублення якої проводили при температурі 20 °C сполуками титану (витрата 5,0 % на оксид) після 1,5-годинного пікелювання шляхом додавання хлориду натрію (для попередження бубняви, зневоднювання) та сірчаної кислоти (для надання кислотності, часткового розпушення дерми) [28].

Найкращий ступінь вибирання дубильного розчину (81,8–83,2 %) має місце при більш тривалій полімерній обробці (2,0 год) і меншій витраті полімеру (1,0 %), незалежно від витрати титанового дубителя. Високий (на рівні 81,0 %) ступінь відпрацювання зберігається за умови менш тривалої полімерної обробки (1,0 год), низької витрати полімеру (1,0 %) та високої витрати дубителя (5,0 %). На 10,7–11,4 % ступінь відпрацювання розчину зменшується при низьких витратах обох реагентів, незалежно від тривалості

полімерної підготовки, або при високих витратах полімеру і дубителя та менш тривалій полімерній обробці. Найменше вибирання дубителя з розчину (68,5 %) спостерігається у разі тривалої обробки полімером і підвищених витратах реагентів.

Таблиця 3

**Характеристика процесу обробки напівфабрикату полімером і титановим дубителем**

Група	Витрата, %		Тривалість, год		Ступінь вибирання, %	
	Кго	СТА	полімерна обробка	дублення	Кго	СТА
1	3,0	5,0	2,0	6,0	76,6	68,5
2	1,0	5,0	2,0	6,5	78,7	81,8
3	3,0	3,0	2,0	6,0	77,9	76,9
4	1,0	3,0	2,0	6,0	77,7	83,2
5	3,0	5,0	1,0	7,0	78,0	71,3
6	1,0	5,0	1,0	6,0	75,1	81,0
7	3,0	3,0	1,0	6,5	76,0	72,5
8	1,0	3,0	1,0	6,0	75,4	71,1
9к	–	5,0	–	9,0	–	56,7

Заміна пікелювання полімерною обробкою призводить до покращення всіх показників: вибирання сполук титану з розчину на 14,4–26,5 %, кількості утворених термостійких зв'язків на 18,0–43,6 %, виходу напівфабрикату по товщині та об'єму в 1,1–1,3 рази; тривалість процесу дублення скорочується в 1,3–1,5 разу.

Таблиця 4

**Показники шкіряного напівфабрикату**

Група	ОТ, %	$\Delta T_{36}, C^{\circ}$		К-ть термостійких зв'язків	$\Delta$ Товщини, %		VR, см <sup>3</sup> /100 г
		полімерна обробка	дублення		полімерна полімерна	дублення	
1	12,2	6,0	32,5	16,1	36,8	125,8	144,9
2	12,9	2,0	34,0	16,8	27,7	111,5	135,6
3	12,0	5,0	31,0	15,3	38,7	122,5	121,0
4	11,7	3,0	33,0	16,3	31,7	113,8	134,9
5	12,8	7,5	34,0	16,8	36,8	115,1	120,1
6	12,7	3,0	33,5	16,6	25,4	101,5	143,7
7	10,8	2,0	28,0	13,8	35,5	114,2	143,6
8	10,8	5,0	31,0	15,3	23,8	100,8	123,4
9к	9,6	–	26,0	11,7	–	94,4	118,9

Враховуючи те, що досліджуваний процес описується декількома рівняннями регресії (важливими є декілька вихідних змінних), необхідно було вирішити компромісне завдання: визначити екстремальне значення однієї функції відгуку, що накладається на інші функції відгуку в межах областей дослідження, при яких оптимум параметрів буде відносно оптимальним [25–26]. Результати розрахунку та побудови оптимальної області безпикельного титанового дублення наведено на рис.

Для визначення найбільш раціональних параметрів безпикельного титанового дублення з використанням полімалеїнату розраховували відносні оптимальні значення показників напівфабрикату овчини у кодованих одиницях  $X_1 = -0,8$ ,  $X_2 = -0,2$ ,  $X_3 = +0,4$ , яким відповідають такі функції відгуку як масова частка оксиду титану  $Y_u^1 = 11,9$  %, температура зварювання  $Y_u^2 = 88,6$  °С, об'ємний вихід  $Y_u^3 = 135,9$  см<sup>3</sup>/100 г. Таким чином оптимальним параметрам обробки відповідають витрата полімеру  $x_1 = 1,1$  %, витрата титанового дубителя  $x_2 = 3,8$  %, тривалість полімерної обробки  $x_3 = 1,4$  год.

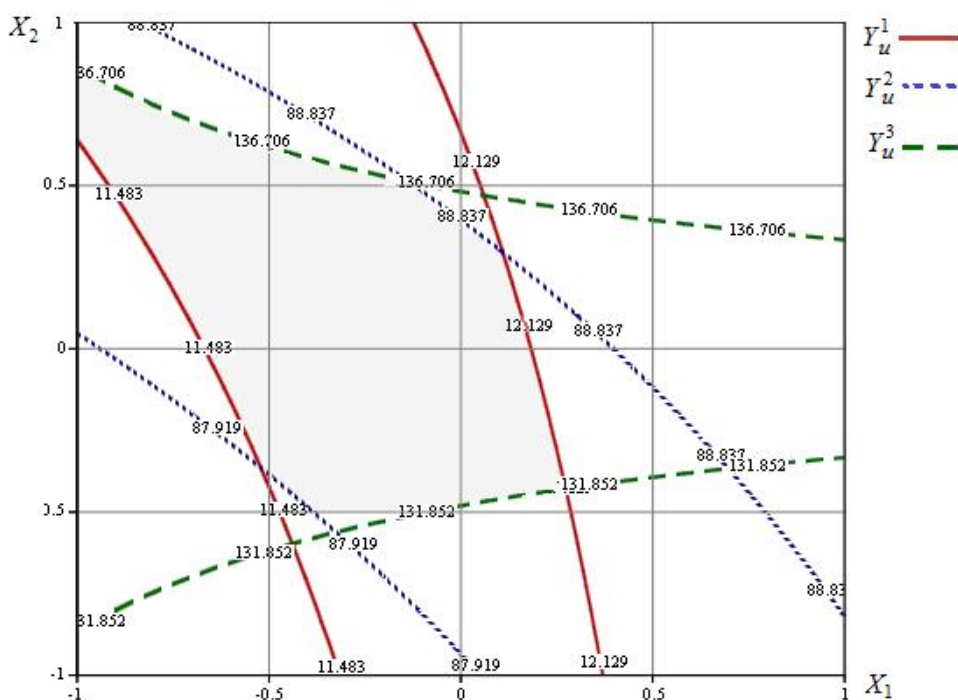


Рис. 1. Діаграма оптимальної області безпикельного титанового дублення в кодованих одиницях

### Висновки

З метою створення ресурсоощадної технології виробництва одягової шкіри з овчини шляхом заміни пікелювання полімерною обробкою, а хромового дубителя – сполуками титану, розроблено математичну модель процесу дублення, яка адекватно описує залежності показників шкіряного напівфабрикату від таких чинників як тривалість полімерної обробки, витрата полімеру і дубителя. У якості полімеру використали похідну малеїнової кислоти, сполук титану – сульфатотитанілат амонію.

За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено оптимальні параметри процесу дублення: тривалість полімерної обробки – 1,4 год, витрата полімеру – 1,1 %, титанового дубителя – 3,8 %.

Експериментально встановлено, що в результаті проведення безпикельного титанового дублення в присутності полімалеїнату має місце покращення дифузії та фіксації титанового дубителя в дермі, що, в свою чергу, зумовлює скорочення процесу в 1,3–1,5 рази, збільшення вибирання дубителя з розчину на 14,4–26,5 %, і такі позитивні зміни структури та властивостей напівфабрикату «Вет-вайт» як збільшення виходу товщини та об'єму в 1,1–1,3 разу, кількості термостійких зв'язків на 18,0–43,6 %.

У подальшому планується дослідження споживчих властивостей овчачої одягової шкіри розробленого безпикельного титанового дублення.

### Література

1. Михайлов А. Н. Химия дубящих вещества и процессов дубления / Михайлов А. Н. – М. : Гизлегпром, 1953. – 794 с.
2. Sathiyamoorthy M. Preparation of Eco-Friendly Leather by Process Modifications to Make Pollution Free Tanneries / M. Sathiyamoorthy, V. Selvi, D. Mekonnen, S. Habtamu // JEC&AS. – 2013. – Vol. 2, No 5. – P. 17–22.
3. Суркова А. В. Аспекты экологических проблем хромового дубления / А. В. Суркова, И. Ш. Абдуллин, Б. Л. Журавлев, Ю. С. Парсанов // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 91–93.
4. The process of waste incineration in the tanning industry / K. Wieczorek–Ciurawa, S. Famielec, K. Fela, Z. Woźny // СНЕМІК. – 2011. – Vol. 65, No 10. – P. 917–922.
5. Future Trends in the World Leather. Leather Products Industry and Trade. – Vienna : UNIDO, 2010. – 120 p.
6. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів / Данилкович А. Г., Грищенко І. М., Лішук В.І. та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.
7. Метелкин А. И. Титановое дубление / А. И. Метелкин, Н. Т. Русакова. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 152 с.
8. А. с. 14443448 А1 SU, С 14 С 1/08, 3/04. Способ обработки голя / Н. С. Козырева, В. А. Рогожина, О. И. Вострухина. – № 4232588/12 ; заявл. 21.04.87 ; опубл. 15.12.88, Бюл. № 46.
9. Бейсеуов К. Б. Новое в минеральном дублении кож / Бейсеуов К. Б. – М. : Легпромбытиздат. – 1993. – 128 с.
10. Кучеренко А. А. Возможность применения бикарбоната натрия для нейтрализации при

- титановом дубленні / А. А. Кучеренко // Кожевенно-обувная пром-сть. – 1981. – № 8. – С. 46.
11. New tanning agents based on titanium and zirconium / V. Deselnicu et al. // Bulletin of scientific information. – 2010. – No 20. – P. 6–12.
12. Альтернативный метод дубления кож для верха обуви / Н. В. Кленовская и др. // Кожевенно-обувная промышленность. – 2013. – № 2. – С. 28–31.
13. Пат. 21584 А4 KZ, С 14 С 3/00, 3/06. Способ дубления перчаточной-галантерейной кожи / У. К. Мадиев, М. И. Евтюшкина, А. К. Кудабая. – № 18074 ; заявл. 24.12.07 ; опубл. 14.08.09, Бюл. № 8.
14. Nikonova A., Andreyeva O. The perspective of using titanium compounds in leather and fur production / VI Ukrainian-Polish Scientific dialogues, 21 October 2015, Khmelnytsky-Yaremche. – KhNU, 2015. – P. 93-94.
15. Панкова Е. А. Интенсификация процесса хромового дубления с использованием циклических карбонатов и продуктов на их основе : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук : спец. 05.19.05 «Технология кожи и меха» / Е. А. Панкова. – Казань, 2004. – 20 с.
16. Майстренко Л. А. Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти / Л. А. Майстренко, О. А. Андреева, М. К. Коляда // Технології та дизайн. – 2013. – № 4(9). – 11 с.
17. Maistrenko L. A., Andreyeva O. A. Developing of resource-saving technology of chrome tannage for garment sheep leather / Materials of the III International research and practice conference Science, Technology and Higher Education, 2013, Canada. – Westwood, 2013. – Vol. 2. – P. 454–456.
18. Ніконова А. В. Дослідження процесу дублення сполуками титану в присутності полімерів / А. В. Ніконова, О. А. Андреева, Л. А. Майстренко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2015. – № 4(227) – С. 93–97.
19. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : [навч. посібник] / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.
20. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини : [навч. посібник] / О. А. Андреева, Г. В. Цеменко. – К. : Кондор, 2011. – 355 с.
21. Головтеева А. А. Лабораторный практикум по курсу химии и технологии кожи и меха / А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин. – М. : Легкая индустрия, 1971. – 288 с.
22. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : [учеб. пособие] / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2010. – 542 с.
23. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
24. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем / Пінчук С. І. – К. : Діва, 2008. – 324 с.
25. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем / С. Г. Радченко. – К. : Політехніка, 2002. – 88 с.
26. Тогузбаев К. У. Эффективное использование отработанных растворов при комплексном минеральном дублении (КМД) / К. У. Тогузбаев // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2010. – № 4. – С. 348–350.
27. Maxfield B. Essential MathCAD for Engineering Science and Math. – Academic Press, 2009. – 528 p.
28. Справочник кожевника (технология) / Н. А. Балберова, А. Н. Михайлов, Е. И. Шуленкова, В. А. Кутын ; под. общ. ред. Н. А. Балберовой. – М. : Легпромбытиздат, 1986. – 256 с.

Рецензія/Peer review : 23.12.2015 р.

Надрукована/Printed : 11.2.2016 р.  
Рецензент: проф. О. Р. Мокроусова