

ДАНИЛКОВИЧ АНАТОЛІЙ

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>

e-mail: ag101@ukr.net

ЛІЩУК ВІКТОР

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0003-1943-8048>

e-mail: lishukviktor@gmail.com

САНГІНОВА ОЛЬГА

Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0001-6378-7718>

e-mail: sanginova@xtf.kpi.ua

ФОРМУВАННЯ ШКІРИ, НАПОВНЕНОЇ МОДИФІКОВАНОЮ СИНТАННО-ТАНІДНОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ

Розроблено технологію наповнювання-пластифікації шкіряного матеріалу для верху взуття з напівфабрикату хромового дублення сировини яловиці легкої з використанням синтанно-танідної композиції, модифікованої алкілкарбоксиетаноламіном алифатичних кислот фракції C₇₋₉. За комплексом фізико-хімічних і технологічних властивостей дослідний напівфабрикат й отриманий шкіряний матеріал перевершують промислові зразки. Зокрема, об'ємний вихід і питома поверхню напівфабрикату підвищуються відповідно на 8,0 і 11,0 %, а вихід площі матеріалу – на 3,2 %. Деформаційні властивості різних топографічних ділянок отриманого матеріалу також свідчать про підвищену однорідність його структури і можливість ефективного використання для виготовлення деталей верху взуття.

Ключові слова: напівфабрикат хромового дублення, модифікація, наповнювання, синтанно-танідна композиція, алкілкарбоксиетаноламін, фізико-хімічні властивості.

DANYLKOYCH ANATOLII, LISHCHUK VIKTOR

Kyiv National University of Technologies and Design

SANGINOVA OLGA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

FORMATION OF LEATHER FILLED WITH MODIFIED SYNTAN AND TANIDE COMPOSITION

The technology of manufacturing leather material for the upper of shoes from semi-finished chrome tanning obtained from raw cow hides been has been developed. The technology at the filling-plasticization stage involves the use of a syntane-tanide composition modified with alkylcarboxyethanolamine of aliphatic acids of fraction C₇₋₉. The filling and plasticizing composition includes syntane BNS TU 17-06-165-89 and mimosa extract tanids with a content of the main substance of 81.7%. The semi-finished product is plasticized with Fosfol L-1301 emulsion of Cromogenia Units, S.A., Spain. Chemical reagents in the structure of the material are fixed by potassium alum modified with sodium formate. All previous and subsequent processes and operations are performed according to the industrial technology of the enterprise "Chinbar". The resulting semi-finished product is characterized by a volumetric yield of 256 cm³/100 g of protein, a specific surface area of 71 m²/g, which are 8.0 and 11.0% higher than the industrial sample.

Deformation properties of topographic areas and coefficients of uniformity of topographic areas of leather materials at loads of 10.0 MPa and rupture were calculated. At the same time, a more effective characteristic of the homogeneity of the material structure is the uniformity factor at a load of 10.0 MPa. The leather material obtained by the experimental technology has a uniformly oriented structure with an arithmetic average coefficient of uniformity of 1.0, and the industrial material has a transversely oriented structure with an arithmetic average coefficient of uniformity of 0.83. The advantage of the experimental material over the industrial one in terms of the complex of physico-chemical and technological properties and the coefficient of uniformity increases the efficiency of its use for the manufacture of leather products. The obtained leather material meets the requirements of DSTU 2726-94 "Leathers for shoe uppers. Specifications".

Key words: chrome tanning semi-finished product, modification, filling, syntane-tanide composition, alkylcarboxyethanolamine, physical and chemical properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Сучасні виробництва матеріалів різного призначення спрямовані на отримання конкурентоздатної продукції шляхом поетапного удосконалення і розроблення нових технологій її виготовлення. В значній мірі це стосується багатоголового, матеріалоємного і багатостадійного виробництва натуральної шкіри. При цьому, слід відзначити, особливу роль процесу наповнення у технологічному циклі такого виробництва. Наповнення пористої структури дубленого напівфабрикату та його консолідація супроводжуються утворенням великої кількості адгезійних зв'язків між сітчастим і сосочковим шарами, а також підвищенням однорідності та рівномірності властивостей різних топографічних ділянок шкіри. Це особливо має значення у виробництві шкіри для верху взуття, що характеризуються комплексом специфічних фізико-хімічних властивостей, обумовлених особливими умовами їх виготовлення і експлуатації. З цією метою використовується широкий асортимент хімічних реагентів зі специфічною реакційною здатністю і впливом їх на властивості готового матеріалу. При цьому основні труднощі пов'язані з структурою і властивостями сировини та комплексом бажаних властивостей шкіри залежно від її призначення. У зв'язку з цим

виявляється об'єктивна необхідність проведення систематичних досліджень впливу природних і синтетичних реагентів, як на процес наповнення, так і на технологічні й фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

В процесах формування технологічних і фізико-хімічних властивостей готового шкіряного матеріалу відбуваються глибокі структурні зміни напівфабрикату після його кислотного-сольового оброблення з використанням комплексних сполук поліфункціональної дії. Так, авторами [1] використано кополімер хром-поліетиленгліколь метилового естеру акрилової кислоти для наповнення структури напівфабрикату. При цьому полімерна частина комплексу блокує йонізовані атоми хрому і забезпечує його дифузію у структуру напівфабрикату. За підвищення рН відбувається ефективне зшивання колагенової структури, що супроводжується підвищенням стійкості й фізико-механічних властивостей матеріалу при високому хімічному зв'язуванні хрому. Авторами [2] досліджено комплексні сполуки амфотерного поліуретан/поліальдегіду з колагеновими волокнами. При цьому спостерігається підвищення їх термостабільності, фізико-механічних властивостей та реакційної здатності до аніонних матеріалів, зокрема, це стосується барвників і жирувальних речовин. Як наповнювач шкіряного напівфабрикату авторами роботи [3] використані високодисперсні нанокомпозити алюмосилікат/акриловий полімер. Досліджено колоїдно-хімічні властивості отриманого нанокомпозиту з розміром частинок 62–295 нм. Встановлено підвищення органолептичних показників – повноти, наповненості й м'якості готової шкіри з вмістом 5 % алюмосилікату та міцності на 7,7 % порівняно з контрольним матеріалом. Використання природних високодисперсних силікатів, модифікованих акриловими полімерами [4] забезпечує збереження ефекту розділення мікрофібрилярної структури шкіряного напівфабрикату після зневоднення і підвищення рівномірності властивостей по топографічним ділянкам шкіри. Автори [5] дослідили вплив концентрації і розміру частинок композиції нано-SiO₂/оксазолідин на формування структури шкіряного матеріалу. Встановлено рівномірність розподілу наповнювача в структурі матеріалу навіть за витрати менше ніж 5 мас. % маси напівфабрикату. З цією ж метою автори [6] використали нанокомпозит монтморилоніту, модифікований цис-13-декозиною кислотою, ріпакову олію, етилендіамін та бісульфіт натрію. Встановлено, що при 8 % витраті цього композиту від маси напівфабрикату фізико-механічні показники й м'якість матеріалу досягають максимального значення.

Використання бутилакрилового полімеру для наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення [7] дало можливість отримати матеріал підвищеної гідротермічної стійкості, еластичності та міцності. Досліджено вплив акрилових кополімерів різного хімічного складу на властивості наповненої шкіри [8]. Встановлено максимальне підвищення еластичності матеріалу при використанні етил- і бутилакрилатних кополімерів. Перспективним наповнювачем шкіряного напівфабрикату автори [9] вважають продукти біохімічної деструкції відходів шкіряного виробництва. У [10] досліджено вплив танідів і синтетичних дубителів з алюмосилікатами на властивості шкіряного напівфабрикату і готової шкіри. Виготовлені зразки еластичних шкір характеризувались підвищеними фізико-хімічними показниками. Авторами [11] проведено порівняльний аналіз впливу танідів хни і мімози на комплекс властивостей хромових шкір. Встановлено, що таніди хни виявляють хімічну активність аналогічну танідам мімози. При використанні танідів мімози з оксазолідином для наповнювання напівфабрикату хромового дублення великої рогатої худоби авторами [12] отримані еластичні шкіри. Встановлено підвищення рівномірності пористості й однорідності топографічних ділянок шкіри. При цьому збільшується вихід площі шкіряного матеріалу. Застосування танідів сумаху і природних алюмосилікатів для наповнення шкіряного напівфабрикату хромового дублення [13] дало можливість підвищити комплекс фізико-хімічних властивостей отриманих шкір.



Отже, комплексні дослідження формування шкіряних матеріалів на стадії наповнювання-додублювання стосується використання композиційних наповнювачів на основі синтетичних і природних високодисперсних матеріалів. При цьому використання танідів різного походження забезпечує ефективне формування шкіряних матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Формулювання цілей статті

Мета роботи: дослідження процесу формування шкіряного напівфабрикату при наповненні його структури з використанням синтанно-танідної композиції, модифікованої алкілкарбокситаноламіном аліфатичних кислот (АКЕА АК). Для цього реалізовані наступні задачі: формування еластичного шкіряного матеріалу для верху взуття; встановлення фізико-хімічних властивостей напівфабрикату хромового дублення після його наповнення; визначення рівномірності деформаційних властивостей готової шкіри за топографічними ділянками.

Матеріали і методи дослідження

Для формування шкіри використовується шкіряний напівфабрикат хромового дублення з температурою гідротермічної стійкості 107 °С, отриманий на ПрАТ «Чинбар» м. Київ, Україна з яловичої легкої масою 13 кг товщиною 0,9–1,1 мм. Процес наповнення-пластифікації напівфабрикату виконується синтанно-танідною композицією, модифікованою АКЕА АК де R – радикал аліфатичних кислот фракції C₇–C₉.

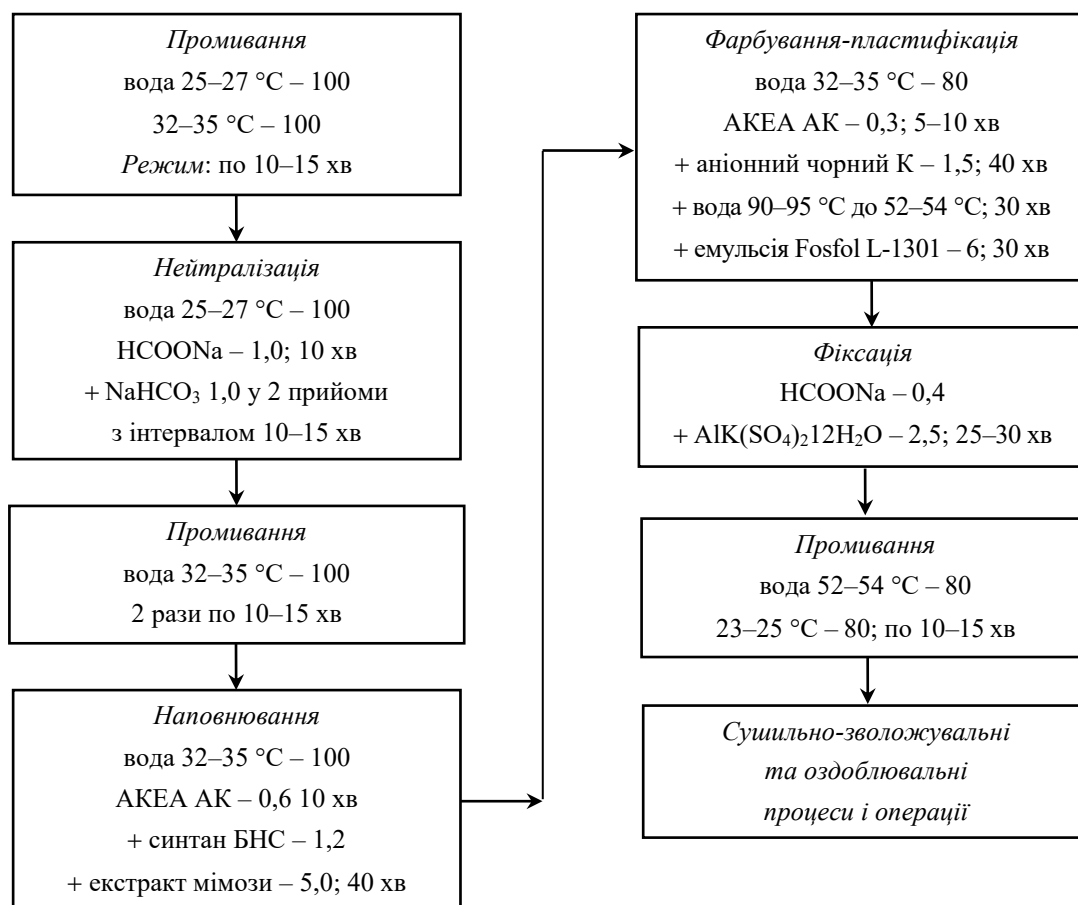
При цьому використовуються наступні реагенти: промислова вода; форміат натрію HCOONa ТУ У 3.50-14308351-74-95; гідрокарбонат натрію NaHCO_3 ; продукт взаємодії 2-нафтолсульфокислоти з діоксидифенілсульфоном – синтан БНС ТУ 17-06-165-89; таніди екстракту мімози з вмістом основної речовини 81,7 %; емульсія Fosfol L-1301 компанії Cromogenia Units, S.A., Іспанія; барвник аніонний чорний К; алюмокалійовий галул $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ компанії Allbiz, Україна. Наповнений-пластифікований шкіряний напівфабрикат в подальшому обробляється за промисловою технологією виробництва шкір для верху взуття.

Фізико-хімічні дослідження отриманих зразків проводяться за методиками [14] після їх кондиціювання за нормальних умов. Зокрема, гідротермічна стійкість шкіри визначається візуально за ефектом початку скорочення зразка у водно-гліцериновій суміші при швидкості його нагрівання 2–3 °/хв. Пористість напівфабрикату – за відношенням об’єму пор напівфабрикату, встановленого з використанням авіаційного гасу, до його уявного об’єму; об’ємний вихід – за об’ємом зразка, що містить 100 г білка; паропроникність – з використанням осушаючого агента сірчаної кислоти густиною 1,84 г/мл; повітропроникність – за об’ємом повітря при різниці тисків з обох боків зразка 1 кПа; гігроскопічність – за різницею мас зразків при 100 % вологості та витриманого у стандартних умовах; питома поверхня – за сорбцією парів води.

Фізико-механічні випробування виконуються на розривній машині моделі РТ-250М за швидкості деформування зразка $0,09 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$. Коефіцієнти рівномірності K_p деформацій шкіри за топографічними ділянками розраховуються за відношенням значень поперечних \rightarrow деформацій до поздовжніх \uparrow відносно хребтової лінії шкіри [15]. Середній коефіцієнт рівномірності K_p деформаційних властивостей шкіри відповідає середньоарифметичному значенню K_p чепрака, воротка і пол. Товщина топографічних ділянок шкіри визначається мікрометром марки ТР 25-100 в центрі топографічних ділянок і відносно нього діагонально протилежних чотирьох точках. Площа шкіри – на вимірювальній електронній машині моделі 07484/P1 фірми Svit, Чехія.

Виклад основного матеріалу

Для забезпечення якісного формування шкіряного матеріалу з біосировини нерівномірної структури на стадії наповнювання-пластифікації отриманого напівфабрикату використовується модифікована синтанно-танідна композиція. Рідинні процеси формування шкіряного матеріалу виконуються в умовах ПрАТ «Чинбар» у барабані фірми Doze (Німеччина) об’ємом $0,39 \text{ м}^3$ при постійному його обертанні зі швидкістю 7–8 хв^{-1} . При цьому обробляється два зразки яловиці легкої хромового дублення площею по 207 дм^2 за наведеною технологічною схемою (рис. 1).



Примітка. Витрати матеріалів у % маси напівфабрикату

Рис. 1. Технологічна схема багатостадійного процесу наповнення-пластифікації

Після наскрізної нейтралізації й промивання для прискорення дифузії танідів у структуру напівфабрикату в розчин додається поверхнево-активний реагент АКЕА АК [16]. Потім у барабан дозується диспергатор БНС з екстрактом танідів мімози. Наступне фарбування напівфабрикату виконується на свіжому розчині з еголізатором АКЕА АК і додаванням барвника у сухому виді. Для подальшої пластифікації напівфабрикату використовується жирувальна емульсія скоригована гідроксидом амонію чи розчином оцтової кислоти до рН 7,8–8,2. Фінішна стадія наповнювання-пластифікації напівфабрикату завершується при рН 4,0–4,2 після обробки напівфабрикату модифікованим розчином алюмокалієвого галуни з наступним подвійним його промиванням. Готова шкіра отримується після сушильно-зволожувальних і оздоблювальних процесів та операцій за промисловою технологією.

У наповнювально-пластифікаційних процесах відбувається комплекс складних колоїдно-хімічних явищ, пов'язаних з дифузією реагентів у структуру напівфабрикату хромового дублення. При цьому частина сорбованої води заміщується частинками поверхнево-активних і наповнювальних реагентів, що відкладаються у міжфібрилярному просторі, переважно у крупних порах напівфабрикату. В результаті взаємодії частинок жирової емульсії з колагеновою структурою, вони розшаровуються і пластифікуючий агент відкладається на поверхні елементів фібрилярної структури. Водночас цей процес супроводжується зменшенням загальної гідрофільності пористої структури напівфабрикату. Після видалення з напівфабрикату основної частини незв'язаної води при вакуумному зневодненні, сорбована частина реагентів перешкоджає міжфібрилярній взаємодії, що супроводжується збереженням ефективної пористості матеріалу. В подальшому при формування структури шкіри для запобігання агломерації макромолекул напівфабрикату його поступово зневоднюють до вмісту вологи не менше 16 %. При цьому пористість дослідних і промислових наповнених зразків збільшується відповідно на 11,0 і 9,0 % (таблиця 1) щодо напівфабрикату хромового дублення. При цьому дослідні зразки перевершують промислові на 3,5 %. Це стосується також питомої поверхні, яка на 10,9 % є більшою порівняно з промисловими зразками. Ефекти, що спостерігаються обумовлені особливостями хімічного складу наповнювальних композицій і умовами проведення технологічного процесу.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Напівфабрикат		
	хромового дублення	наповнений	
		дослідний	промисловий
Границя міцності, МПа	15,6	18,0	17,5
Видовження при 10 МПа, %	21,0	39,0	36,0
Видовження при розриванні, %	33,0	58,0	61,0
Пористість, %	49,0	60,0	58,0
Питома поверхня, м ² /г	52,0	71,0	64,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	183,0	256,0	237,0
Паропроникність, мг/(см ² ·год)	12,2	14,3	13,8
Повітропроникність, мл/(см ² ·год)	410,0	720,0	680

Аналогічним чином збільшується об'ємний вихід напівфабрикату, отриманого за дослідною технологією, що перевершує промислові зразки на 8,0 %. При цьому повітро- і паропроникність дослідного напівфабрикату також досягають вищих значень. Однак, у зв'язку зі зменшенням гідрофільності матеріалу цей ефект менше виражений у випадку паропроникності, що обумовлено сорбційно-десорбційним механізмом дифузії молекул води через структуру шкіряного напівфабрикату. Порівняльний аналіз результатів фізико-механічних властивостей свідчить також про позитивний вплив наповнювально-пластифікаційних композицій на процес формування отриманого напівфабрикату.

Отже, за комплексом фізико-хімічних властивостей наповнений-пластифікований напівфабрикат, отриманий за дослідною технологією, перевершує промислові зразки, особливо за такими показниками як об'ємний вихід і пористість.

Після проведення сушильно-зволожувальних і оздоблювальних процесів та операцій наповненого напівфабрикату отримано шкіряний матеріал. Результати комплексних фізико-механічних досліджень шкіряного матеріалу по топографічним ділянкам наведено в таблицях 2 і 3.

Аналіз зміни товщини і міцності ділянок чепрака і пол шкіряного матеріалу дослідної технології виявляє збільшення різниці між ними порівняно із зразками промислової технології, що свідчить про ефективніше наповнення структури периферійних ділянок дослідного зразка. Відповідно цьому різниця між границями міцності чепрака і пол є меншою у матеріалу дослідної технології при більшій міцності. Водночас отримана шкіра за дослідною технологією має більший вихід площі на 3,2 %. Більш детальну інформацію про підвищення однорідності шкіряних матеріалів можна отримати з аналізу розподілу деформацій за різними топографічними ділянками та коефіцієнтам їх рівномірності (таблиця 3).

Таблиця 2

Технологічні властивості шкіряного матеріалу		
Показник	Технологія	
	дослідна	промислова
Товщина, мм		
Чепрак	1,25	1,19
Вороток	1,31	1,23
Поли	1,33	1,24
Границя міцності при розриванні, МПа		
Чепрак	26,0	22,8
Вороток	24,1	19,7
Поли	23,0	19,0
Вихід площі шкіри, % промислових зразків	103,2	100,0

Таблиця 3

Деформаційні властивості шкіряного матеріалу						
Показник	Зразки дослідні			Зразки промислові		
	орієнтація		K_p	орієнтація		K_p
	→	↑		→	↑	
Видовження при 10 МПа, %						
Чепрак	25,6	24,8	1,03	29,7	34,6	0,86
Вороток	26,9	25,3	1,06	28,8	36,2	0,80
Поли	28,7	29,1	0,97	31,6	38,4	0,82
\bar{K}_p			1,02			0,83
Видовження при розриві, %						
Чепрак	59,1	56,7	1,04	61,3	67,8	0,90
Вороток	57,2	58,6	0,98	60,1	72,3	0,83
Поли	59,6	60,2	0,99	62,8	74,2	0,85
\bar{K}_p			1,0			0,86

Визначення деформаційної здатності шкіряного матеріалу з врахуванням напрямку деформування зразків при навантаженнях 10 МПа і розриві на відміну від міцності свідчить про протилежний характер залежностей цього показника для ділянок чепрака і пол зразків дослідного та промислового шкіряного матеріалу. Слід відзначити, що визначені K_p топографічних ділянок за деформаційною здатністю при навантаженнях 10 МПа і розриві для зразків дослідного та промислового матеріалів змінюються аналогічним чином. Разом з тим, більш об'єктивною характеристикою рівномірності шкіряного матеріалу можна вважати структурно чутливий K_p , визначений при напруженості 10 МПа. Отримані результати свідчать про вищі значення K_p топографічних ділянок дослідного матеріалу порівняно з промисловим зразком. Про це також свідчать результати розрахунків середньоарифметичних значень коефіцієнтів рівномірності зразків шкіри, які враховуються при розкроюванні матеріалу.

Отже, дослідний шкіряний матеріал характеризується рівномірними деформаційними властивостями у поперечному і поздовжньому напрямках щодо хребтової лінії шкіри та перевершує промислові зразки за однорідністю структури. Це дає підстави вважати ефективним використання отриманого матеріалу з більш орієнтованою структурою для виготовлення і експлуатації виробів при складних, багаточиклічних згинально-розгинальних деформаціях.

Висновки

Розроблена технологія виготовлення шкіряного матеріалу для верху взуття з сировини яловичі легкої, що передбачає наповнювання-пластифікацію напівфабрикату хромового дублення синтанно-танідною композицією, модифікованою алкілкарбокситаноламіном аліфатичних кислот фракції C_{7-9} . Визначено комплекс фізико-хімічних і технологічних властивостей отриманого шкіряного матеріалу, що перевершує промисловий зразок. Зокрема, %: за міцністю на 14–21, об'ємним виходом на 8,0 і виходом площі на 3,2. За розрахованими коефіцієнтами рівномірності дослідний шкіряний матеріал характеризується рівномірно-орієнтованою структурою з середньоарифметичним коефіцієнтом рівномірності 1,0. Промисловий матеріал має поперечно-орієнтовану структуру з середньоарифметичним коефіцієнтом рівномірності 0,83. Сприятлива перевага дослідного шкіряного матеріалу за орієнтацією структури підвищує ефективність його використання для виготовлення виробів зі шкіри. Отриманий шкіряний матеріал відповідає вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіри для верху взуття. Технічні умови».

Література

1. Clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather / J. S. Essomba et al. // *J. of Cleaner Production*. – 2019. – 237 (10). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117837>.
2. Preparation of reactive amphoteric polyurethane with multialdehyde groups and its use as a retanning agent for chrome - free tanned leather / W. Xu et al. // *JAPS*. – 2019. – 136. <https://doi.org/10.1002/app.47940>.
3. pH-Sensitive and Chromium-Loaded Mineralized Nanoparticles as a Tanning Agent for Cleaner Leather Production / K. Li et al. // *Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – 7 (9). – P. 8660–8669. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00482.
4. Dzyazko Y. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications / Y. Dzyazko, Y. Volfkovich, N. Nikolskaya // *Springer Proceeding in Physics: Hfirt IV*. – 2016. – 183. – P. 277–290.
5. Nano-SiO₂ oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather / L. Yan et al. // *JALCA*. – 2008. – 92 (6). – P. 252–257.
6. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil : Preparation and application in leather / B. Lyu et al. // *Applied Clay Science*. – 2016. – 121. – P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.021>.
7. Nashy E. H. A. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butyl acrylate copolymers / E. H. A. Nashy et al. // *JALCA*. – 2011. – 106 (9). – P. 241–248.
8. Ma J. Z. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / J. Z. Ma, H. Lu // *JALCA*. – 2008. – 103 (11). – P. 363–369.
9. Retanning Bioagent Used in Leather Processing and Process of Obtaining Thereof / R. R. Constantinescu et al. // *Rev. Chim.* – 2019. – 70 (11). – P. 3878–3880. <https://doi.org/10.37358/RC.70.19.11.7663>.
10. Gürler K. D. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production / K. D. Gürler, G. Gülümser // *JTATK*. – 2016. – 26(1). – P. 117–124.
11. Henna extract: can it be an alternative retanning agen? / A. E. Musa, B. Madchan et al. // *JALCA*. – 2008. – 103(6). – P. 188–193.
12. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather / A. D'Aquino et al. // *JSLTC*. – 2013. – 1 (1). – P. 9–15.
13. Плаван В. П. Застосування танідів сумаху для поліпшення експлуатаційних властивостей шкір / В. П. Плаван // *Вісник КНУТД*. – 2010. – № 5. – С. 79–85.
14. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посіб. / А. Г. Данилкович. – 2 вид., перероб. і доп. – Київ : Фенікс, 2006. – 340 с.
15. Рибальченко В. В. Матеріалознавство виробів легкої промисловості. Методи випробувань : навч. посіб. / В. В. Рибальченко, В. П. Коновал, Е. П. Дрегуляс. – Київ : КНУТД, 2010. – 394 с.
16. Касьян Э. Е. Отечественные полифункциональные ускорители пропитки для грунтования кожи / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. И. Стадник // *КОП*. – 1987. – № 2. – С. 41–44.

References

1. Clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather / J. S. Essomba et al. // *J. of Cleaner Production*. – 2019. – 237 (10). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117837>.
2. Preparation of reactive amphoteric polyurethane with multialdehyde groups and its use as a retanning agent for chrome - free tanned leather / W. Xu et al. // *JAPS*. – 2019. – 136. <https://doi.org/10.1002/app.47940>.
3. pH-Sensitive and Chromium-Loaded Mineralized Nanoparticles as a Tanning Agent for Cleaner Leather Production / K. Li et al. // *Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – 7 (9). – P. 8660–8669. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00482.
4. Dzyazko Y. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications / Y. Dzyazko, Y. Volfkovich, N. Nikolskaya // *Springer Proceeding in Physics: Hfirt IV*. – 2016. – 183. – P. 277–290.
5. Nano-SiO₂ oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather / L. Yan et al. // *JALCA*. – 2008. – 92 (6). – P. 252–257.
6. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil : Preparation and application in leather / B. Lyu et al. // *Applied Clay Science*. – 2016. – 121. – P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.021>.
7. Nashy E. H. A. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butyl acrylate copolymers / E. H. A. Nashy et al. // *JALCA*. – 2011. – 106 (9). – P. 241–248.
8. Ma J. Z. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / J. Z. Ma, H. Lu // *JALCA*. – 2008. – 103 (11). – P. 363–369.
9. Retanning Bioagent Used in Leather Processing and Process of Obtaining Thereof / R. R. Constantinescu et al. // *Rev. Chim.* – 2019. – 70 (11). – P. 3878–3880. <https://doi.org/10.37358/RC.70.19.11.7663>.
10. Gürler K. D. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production / K. D. Gürler, G. Gülümser // *JTATK*. – 2016. – 26(1). – P. 117–124.
11. Henna extract: can it be an alternative retanning agen? / A. E. Musa, B. Madchan et al. // *JALCA*. – 2008. – 103(6). – P. 188–193.
12. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather / A. D'Aquino et al. // *JSLTC*. – 2013. – 1 (1). – P. 9–15.
13. Plavan V. P. Zastosuvannia tanidiv sumakhu dlia polipshennia ekspluatatsiinykh vlastyvostei shkir / V. P. Plavan // *Visnyk KNUVD*. – 2010. – № 5. – S. 79–85.
14. Danylkovich A. H. Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra : navch. posib. / A. H. Danylkovich. – 2 vyd., pererob. i dop. – Kyiv : Feniks, 2006. – 340 s.
15. Rybalchenko V. V. Materialoznavstvo vyrobiv lehkoï promyslovosti. Metody vyprobuvan : navch. posib. / V. V. Rybalchenko, V. P. Konoval, E. P. Dreghulias. – Kyiv : KNUVD, 2010. – 394 s.
16. Kas'jan Je. E. Otechestvennye polifunkcional'nye uskoriteli dlja gruntovaniya kozhi / Je. E. Kas'jan, A. G. Danilkovich, V. I. Stadnik // *KOP*. – 1987. – № 2. – S. 41–44.