

ФОРМУВАННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ МІНЕРАЛЬНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Стаття присвячена визначенню впливу різноструктурних мінеральних наповнювачів в складі акрилово-мінеральних композицій на формування та експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів. Встановлено ефективність формування широкого комплексу фізико-хімічних, деформаційних та гігієнічних властивостей шкіряних матеріалів з урахуванням їх цільового призначення в результаті використання композицій на основі акрилових та мінеральних наповнювачів. Запропоновано можливий механізм впливу мінеральних наповнювачів на формування структури дерми та відповідних експлуатаційних властивостей. Доведено можливість регулювання якісних показників шкіряних матеріалів відповідно до їх цільового призначення шляхом цілеспрямованого вибору мінеральних наповнювачів у складі акрилово-мінеральних композицій.

Ключові слова: виробництво шкір, матеріали, формування, структура дерми, властивості, процес, якість, показник.

O.R. MOKROUSOVA, S.A. KARVAN*, O.P. KOZAR**

Kyiv National University of Trade and Economics

^{*)}Khmelnyskiy National University

^{**)}Kiev National University of Technologies and Design

THE FORMATION OF OPERATIONAL PROPERTIES OF LEATHER MATERIALS WITH MINAREL FILLERS

Abstract – to determine the influence of mineral fillers composed of acrylic-mineral compositions on the formation of the structure and the operational properties of leather materials.

The effect of mineral fillers with different crystal-chemical structure composed of acrylic and mineral compositions on the formation of the structure and the operational properties of leather materials was studied. The role of mineral fillers and the efficiency of formation of physical, chemical, hygienic and deformation properties of leather materials resulting from use of compositions based on acrylic and mineral fillers was established. The joint use of modified montmorillonite dispersions with syntan, vegetable tanning agents and fat-liquoring emulsions improves the hygienic properties of finished leather. The use for filling acrylic-mineral composition based on calcium carbonate and titanium dioxide promotes the increase of the level whiteness of semi-finished clothes by 6.0 % and finished leather is 3.3 %. This demonstrates the effectiveness of the use of these mineral fillers in the production of white leather.

Obtained leather material have high physical-mechanical and hygienic properties, high porosity, high tensile strength, steam and air permeability, which is an important criterion of comfort footwear.

Keywords: leather manufacturing, materials, formation, derma structure, properties, process, quality, index.

Вступ

Кількісною характеристикою якості формування колагенової структури дерми є показники експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів. Експлуатаційні властивості включають широкий спектр фізико-механічних, деформаційних, гігієнічних та хімічних складових показників готової шкіри. Значимість тих чи інших показників обумовлена цільовим призначенням шкіряних матеріалів. Так шкіра для верху взуття повинна бути стійкою до навантажень, дії поту, вологи, підвищеної температури, мати високі пружно-пластичні характеристики для утримання форми взуття, набутої під час формування на колодці [1].

Для досягнення необхідного комплексу експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів для верху взуття у виробництві застосовується велика кількість різнофункціональних матеріалів. Основна частина з них використовується в процесах рідинного оздоблення та зумовлена необхідністю створення високосформованої структури дерми [2, 3] та відповідних до цільового призначення шкір експлуатаційних властивостей. Зниження якості шкіряної сировини, значні пошкодження лицьового шару, пухка структура, нерівномірна щільність за

топографічними ділянками ускладнюють можливість якісного формування шкіри та потребують застосування підвищеної кількості дубильних, додублювальних, наповнювальних сполук та жирувальних матеріалів, що викликає підвищення собівартості готової продукції. Раціональний та ґрунтовний підхід до вибору вищезгаданих хімічних матеріалів сприятиме регулюванню якісних показників готової шкіри [4].

Постановка завдання дослідження

Перспективним розвитком сучасних технологій виробництва шкіряних матеріалів є застосування в процесах рідинного оздоблення мінеральних наповнювачів, які здатні коригувати та регулювати ефективність формування структури дерми та відповідних експлуатаційних властивостей [5-8]. При цьому позитивний вплив мінеральних наповнювачів зберігається при суміщенні традиційних обробок та використання мінералів з різною кристало-хімічною будовою, що підвищує ефективність технологічних впливів та створює передумови для досягнення необхідного комплексу експлуатаційних властивостей шкір різного цільового призначення [8, 9].

Аналіз доступних літературних джерел [10,11] виявив, що для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів доцільним є застосування полімерного наповнювання, що дозволяє додатково формувати структуру дерми; вирівнювати її неоднорідності в топографічних ділянках; ущільнювати лицьову поверхню до шліфування шляхом потовщення, ущільнення; покращувати всмоктувальну здатність поверхні лицьових та шліфованих шкір при покривному фарбуванні зі збереженням повноти, еластичності та грифу оздобленої поверхні. Однак в результаті полімерного наповнювання спостерігається виникнення ряду негативних ефектів, що проявляється у підвищенні жорсткості структури за рахунок зростання адгезії структурних елементів один до одного та їх склеювання, погіршення гігієнічних та фізико-механічних властивостей шкіряних матеріалів.

З урахуванням цього, необхідність дослідження можливості використання мінеральних наповнювачів у складі акрилово-мінеральних композицій для покращення формування експлуатаційних властивостей натуральних шкіряних матеріалів для верху взуття є актуальним та перспективним напрямом.

Об'єкти та методи досліджень

Мета роботи полягала у визначенні впливу мінеральних наповнювачів різної кристало-хімічної будови в складі акрилово-мінеральних композицій на формування структури та експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів.

Для досліджень використано хромовий напівфабрикат бичини легкої, обробку якого виконували за методикою фарбувально-жирувальних процесів виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби АТ «Чинбар» (м. Київ) [12]. Всі рідинні процеси, включаючи промивання, додублювання хромовими сполуками, промивання, нейтралізацію, промивання виконувались однаково для всіх груп зразків.

Традиційне додублювання-наповнювання включало обробку акриловими полімерами Tergotan РМВ («Clariant», Польща), синтанами Tergotan RS та Sandotan VX («Clariant», Польща), рослинними дубителями квебрахо [12]. Наповнювання контрольного варіанту виконували мінеральним наповнювачем Tanicog АFР («Clariant», Польща) (*традиційний варіант обробки*) [12]. Для порівняльної характеристики використовували також зразки хромового напівфабрикату без додублювання-наповнювання (*варіант обробки без наповнювання*).

Дослідні зразки хромового напівфабрикату обробляли на стадії комплексного додублювання-наповнювання акрилово-мінеральною композицією (АМК), яку отримували шляхом введення акрилового наповнювача в дисперсію мінералу. Для обробки хромового напівфабрикату використовували мінеральні наповнювачі з різною кристало-хімічною будовою: монтморилоніт, каолін, карбонат кальцію, оксид титану (IV).

Акрилово-мінеральну композицію на основі монтморилоніту готували шляхом введення акрилового наповнювача Tergotan РМВ в модифіковану дисперсію монтморилоніту у співвідношенні відповідно 0,4:1 (в перерахунку на сухій залишок). Наповнювання зразків акрилово-мінеральною композицією дослідної партії виконували у кількості 4,2 % від маси струганого напівфабрикату (*варіант обробки з використанням АМК*).

Після проведення процесу додублювання-наповнювання дослідних партій виконували фіксуочу

обробку напівфабрикату алюмокалієвими галунами та форміатом натрію. Для цього у відпрацьовану рідину вводили 1,5 % алюмокалієвих галунів і 0,3 % форміату натрію від маси струганого напівфабрикату. Для емульсійного жирування використана жирувальна емульсія, що отримана шляхом емульгування жирувального матеріалу Provol BA («Zschimmer & Schwarz GMBH & Co», Німеччина) 8,0 % від маси струганого напівфабрикату [12].

Після обробок зразки висушували у вільному стані, зволожували до вологості 26 %, обробляли на тянучо-м'якшильній машині, досушували у вільному стані. Далі після кондиціонування та потрібних вимірювань виконували дослідження показників формування структури, фізико-механічних, хімічних та гігієнічних властивостей готових шкір за відповідними методиками [13].

Результати та їх обговорення

Присутність мінералу в складі акрилового наповнювача суттєво підвищує ефективність традиційного наповнювання. Аналіз показників формування об'єму дерми виявив позитивний вплив акрилово-мінерального наповнювання через суттєве зростання площі та об'ємного виходу для дослідних зразків (табл. 1).

Таблиця 1

Показники формування дерми

Показник	Варіант обробки		
	АМК	Традиційний	Без наповнювання
Вихід шкіри, % від не наповнених шкір:			
– за товщиною	110,4	109,2	100,0
– за площею	107,4	105,3	100,0
Приріст товщини різних топографічних ділянок шкіри, % від ненаповнених шкір:			
– чепрак	108,9	107,4	100,0
– пола	114,6	113,5	
– огузок	109,0	107,6	
– вороток	109,2	108,2	
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	271,5	248,2	212,8
Уявна питома маса, г/см ³	0,644	0,662	0,695

Менший ступінь зростання об'ємного виходу для шкір оброблених за традиційною методикою обумовлений більш низькою формувальною дією на структуру напівфабрикату застосовуваних додублювальних та наповнювальних матеріалів. При цьому рівень виходу за товщиною для шкір експериментальної та традиційної обробки практично однакові. Ефективність використання композиційних наповнювальних матеріалів особливо добре виявляється у вирівнюванні товщини пухких та щільних ділянок – одним із важливих показників одержання якісної шкіри, в тому числі, при використанні низькосортної сировини. Аналіз приросту товщини шкіри за топографічними ділянками (табл. 1), вказує на приріст товщини для пол на рівні 14,6 % та для чепрака – 8,9 % при використанні АМК. При традиційній обробці приріст товщини для пол складає 13,5 % та для чепрака на 7,4 %. Високий інтервал у прирості товщини пол для шкір традиційної обробки обумовлений меншою здатністю використаних полімерних матеріалів наповнювати пухкі периферійні ділянки шкіри.

При використанні у складі композиційного наповнювача високодисперсного мінералу в дослідній обробці суттєво змінюється механізм наповнювання акриловими полімерами. Поява адсорбційних центрів у вигляді частинок дисперсії мінералу з високою сорбційною поверхнею попереджає передчасне агрегування первинних частинок акрилової дисперсії і, тим самим, сприяє глибшій їх дифузії і більш рівномірнішому розподілу в структурі шкіряного напівфабрикату. Взаємодіючи з функціональними групами колагену дерми акрилово-мінеральний наповнювач сприяє її формуванню та утворенню просторових структур. Разом з тим, проникнення наночастинок в міжмікрофібрилярні проміжки зменшує здатність колагенової структури до склеювання при висушуванні

напівфабрикату. Це обумовлює підвищення м'якості та пластичності готових шкір і збільшення їх виходу за площею. Таке наповнювання підвищує гігієнічні властивості готових шкір (табл. 2) [14].

Пружно-пластичні властивості експериментальних шкір характеризуються більш вираженою деформацією порівняно з ненаповненими шкірами, що підтверджує краще формування об'єму дерми. За фізико-механічними випробуваннями, експлуатаційні та деформаційні показники експериментальних шкір та шкір оброблених за традиційною методикою практично ідентичні, але за рахунок ущільнення структури дерми останні мають більші показники жорсткості, що обумовлює меншу м'якість готових шкір.

Таблиця 2

Показники фізико-механічних та гігієнічних властивостей готових шкір

Показник	Варіант обробки		
	АМК	Традиційний	Без наповнювання
Межа міцності при розтязі, МПа	19,2	19,7	21,5
Видовження при навантаженні 10 МПа, %	32,4	31,8	35,6
Видовження при розриві, %	53,2	56,3	58,1
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н ²	23,5	26,4	32,5
Повітропроникність, см ³ /см ² ×год	945,0	780,2	536,7
Паропроникність, мг/см ² ×год	3,3	2,9	1,8
Пористість, %	70,0	59,0	48,6
Деформація при стискуванні, %:			
– умовно пружна	78,2	79,1	72,1
– умовно пластична	15,6	15,1	10,2
– умовно залишкова	6,2	5,8	17,6

При цьому традиційне подублювання-наповнювання порівняно з дослідною обробкою шкіряного напівфабрикату призводить до менших показників пористості та повітропроникності готових шкір. Це можна пояснити «перевантаженням» колагенової структури шкір подублювальними та наповнювальними матеріалами традиційної обробки, використання яких у значній кількості необхідно для досягнення хороших експлуатаційних показників готових шкір.

Ефективне використання розробленої композиції при суміщенні з подублюванням рослинним дубителем виявило можливість сформувати готові шкіри з підвищеною еластичністю та покращити гігієнічні властивості порівняно з традиційним методом обробки напівфабрикату. При цьому підвищується об'ємний вихід шкір та зменшується різновтовщинність шкіри за топографічними ділянками при суттєво менших витратах матеріалів (табл. 1).

Встановлено, що стадія введення АМК суттєво впливає на формування гігієнічних властивостей шкіряних матеріалів. Введення дисперсії монтморилоніту на стадії синтетичного (СД), рослинного подублювання (РД) або емульсійного жирування (ЕЖ) у виробництві шкір для верху взуття дозволяє регулювати показники повітропроникності, паропроникності, які забезпечують комфортність взуття з натуральної шкіри (табл. 3) [1].

Таблиця 3

Гігієнічні властивості готової шкіри

Показник	Варіант обробки			
	СД	РД	ЕЖ	Традиційний
Повітропроникність, см ³ /см ² ×год	870,0	945,0	820,0	780,0
Паропроникність, мг/см ² ×год	3,2	3,5	3,2	2,9
Пористість, %	68,0	70,0	68,0	59,0

Обробка акрилово-мінеральною композицією з використанням дисперсії монтморилоніту суттєво змінює механізм післядубильних процесів обробки хромового напівфабрикату. Поява адсорбційних центрів у вигляді частинок дисперсії мінералу з високою сорбційною поверхнею покращує їх дифузію та розподіл в структурі шкіряного напівфабрикату. Взаємодіючи з функціональними групами колагену дерми мінеральні частинки сприяють формуванню та утворенню просторових структур, що зменшує здатність колагенової структури до склеювання під час висушування напівфабрикату. Такий механізм впливу дисперсій бентоніту на структуру дерми обумовлює підвищення м'якості та еластичності готових шкір, збільшення їх пористості та повітропроникності [1, 5, 6, 14].

Використання в складі АМК замість монтморилоніту мінеральних сполук з іншою кристало-хімічною будовою [15] виявило зміни на рівні формувальної здатності та фізико-механічних властивостей шкір (табл. 4), а також ряд покращених споживчих властивостей щодо, наприклад, білизни шкір [16] у виробництві шкір білого кольору (табл. 5).

Таблиця 4

Показники готових шкір

Показник	Вид та вміст мінеральної складової в АМК		
	Каолін – 3 %	Карбонат кальцію – 3 %	Оксид титану – 2,5 %
<i>Показники формування структури шкіри</i>			
Вихід шкіри за площею, % від не наповнених шкір	101,8	104,4	102,8
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	238,6	258,1	246,0
Уявна питома маса, г/см ³	0,638	0,604	0,618
<i>Хімічний склад</i>			
Вміст води, %	12,6	13,3	13,2
Вміст, % на суху речовину:			
- мінеральних речовин	10,8	10,9	10,6
- оксиду хрому	4,9	4,5	4,6
- голинної речовини	76,2	72,9	75,2
- сполук, що екстрагуються органічними розчинниками	6,5	6,4	6,8
<i>Фізико-механічні властивості</i>			
Межа міцності при розтязі, МПа	19,6	18,0	21,0
Видовження при навантаженні 10 МПа, %	19,4	21,0	20,0
Видовження при розриві, %	32,6	39,0	35,0
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н ²	25,4	21,0	22,0
<i>Релаксаційні властивості</i>			
Деформація, %:			
- умовно пружна	84,5	81,1	83,0
- умовно пластична	6,9	10,2	8,6
- умовно залишкова	8,6	8,7	8,4

Виробництво шкіри білого кольору дуже специфічно, тому велике значення під час виробництва білої шкіри мають хімічні матеріали, які повинні бути безбарвними або білими і мати комплекс особливих, оптичних властивостей: не затемнювати, а відбілювати напівфабрикат; бути стійкими до хімічних впливів і не змінювати власного кольору; бути світло- і термостійкими в умовах зберігання, пошиття та експлуатації шкіри [16].

Оскільки шкіряні підприємства України використовують для виробництва білої шкіри хромовий напівфабрикат, що має блакитний відтінок, то це ускладнює отримання насиченого білого кольору шкіри і

післядубильні процеси повинні бути спрямовані на освітлення і відбілювання відтінку хромового напівфабрикату.

За діючою технологією виробництва білої шкіри з хромового напівфабрикату для поверхневого відбілювання використовують оксид титану (IV). Обробка здійснюється в процесі емульсійного жирування. При цьому підвищується ступінь білизни лицьової поверхні шкіри, але виникає ряд недоліків. По-перше, частинки оксиду титану (IV) дуже маслоємкі [16] і при проведенні відбілювання в процесі жирування сорбують на своїй поверхні частину жирних речовин. Це знижує ефект жирування і приводить до зменшення виходу шкір за площею, збільшенню щільності й отриманню жорсткіших білих шкір. Щоб усунути недоліки необхідно збільшити витрати жирних речовин, що економічно не вигідно. По-друге, частинки оксиду титану (IV) разом із сорбованими жирними речовинами відкладаються, в основному, на лицьовій поверхні шкіри та бахтарми. При цьому їх дифузія у внутрішню структуру дерми відбувається не достатньо.

Адсорбований на поверхні оксид титану (IV) після сушіння може виконувати роль антиадгезива і сприяти зажиреності лицьової поверхні, що ускладнює покривне фарбування. Неповне поглинання частинок оксиду титану (IV) напівфабрикатом пов'язано з недостатньою спорідненістю частинок до активних центрів елементів волокнистої структури шкіри, а також станом і розміром частинок оксиду титану (IV) в дисперсії. Наявність великих агломератів дисперсії розміром 1,0-1,5 мкм ускладнює дифузію відбілюючих частинок оксиду титану (IV) в пористу структуру дерми, діаметр внутрішньомікрофібрилярного простору якої становить на рівні 20 нм [17].

Таблиця 5

Показники ступеня білизни та властивості покривної плівки

Показник	Варіант обробки		
	Склад АМК		Контроль відбілювання, оксид титану 4,0 %
	Карбонат кальцію – 3 %	Оксид титану – 2,5 %	
Білизна напівфабрикату після відбілювання, %	46,5	45,5	37,5
Білизна готової шкіри після покривного фарбування, %	86,2	85,6	77,8
Товщина покривної плівки, мг/дм ²	160,0	165,0	280,0
Адгезія покривної плівки в сухому стані, Н/см	365,0	355,0	260,0

Використання для наповнювання АМК на основі карбонату кальцію та диоксиду титану [15,16] сприяє підвищенню рівня білизни на 6,0 % для відбіленого напівфабрикату та на 3,3 % для готової шкіри (табл. 5). Дослідження свідчать про суттєво якісне формування структури дерми з використанням композиції з карбонатом кальцію. В процесі відбувається додаткове розділення тонкої колагенової структури дерми, що підвищує вихід шкір за площею до 2,2 % та зменшує жорсткість на 55 %. Рівномірна дифузія та сорбція частинок акрилово-мінеральної композиції в пористій структурі дерми супроводжується наповненням шкіри, в результаті чого збільшується на 7 % об'ємний вихід.

В цілому, правильний вибір та оптимальний варіант суміщення процесів рідинного оздоблення з використанням дисперсій монтморилоніту дає можливість отримати шкіри з підвищеними експлуатаційними властивостями порівняно з діючою технологією виробництва шкір для верху взуття.

Висновки

В результаті проведених досліджень проаналізовано вплив мінеральних наповнювачів різної кристало-хімічної будови в складі акрилово-мінеральних композицій на формування структури та експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів. Встановлена роль мінеральних наповнювачів у формуванні широкого комплексу фізико-хімічних, деформаційних та гігієнічних властивостей. Доведено ефективність використання композиційних наповнювальних матеріалів у вирівнюванні товщини пухких та щільних ділянок, в тому числі, при використанні низькосортної сировини. Показано, що використання модифікованих дисперсій

монтморилоніту у складі акрилово-мінеральної композиції при суміщенні з обробкою синтинами, рослинними дубителями та жирувальними емульсіями сприяє покращенню гігієнічних властивостей шкіряних матеріалів.

Враховуючи невпорядкованість кристалічної решітки монтморилоніту та високу здатність до диспергування агрегатів мінеральних частинок, даний мінерал створює найбільший позитивний ефект у формуванні структури дерми та відповідних експлуатаційних властивостей. При застосуванні в складі композицій мінеральних наповнювачів з іншою кристало-хімічною будовою зберігаються загальні тенденції щодо формування об'єму дерми, покращується розділення колагенової структури, її наповнювання, зростає вихід площі та товщини шкір. Використання для наповнювання акрилово-мінеральних композицій на основі карбонату кальцію та діоксиду титану сприяє підвищенню рівня білизни на 6,0 % для відбіленого напівфабрикату та на 3,3 % для готових шкір, що свідчить про ефективність даних мінеральних наповнювачів у виробництві білих шкір. Отримані шкіряні матеріали мають високі фізико-механічні та гігієнічні властивості, високу пористість, підвищену межу міцності, паро- та повітропроникність, що є важливим критерієм комфортності взуття.

Література

1. Грищенко І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали [монографія] : І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова. – К. : Фенікс, 2013. – 295 с.
2. France Knafllic. Latest aspects of retanning full grain leather / Knafllic France // JALCA. – 1981. – №9. – Vol. 76. – P. 320–331.
3. Мокроусова О. Р. Роль різнофункціональних матеріалів у формуванні якісних показників готових шкір / О. Р. Мокроусова, Р. В. Качан // Вісник Хмельницького національного університету. – 2013. – № 3. – С. 169-173.
4. Андреева О. А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблення / О. А. Андреева // Легка промисловість. – 2005. – №1. – С. 49–50.
5. Mokrousova O.R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O.R. Mokrousova, A.G Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. Material science and applied chemistry. – 2006. – Series 1/ Part 14. – P. 83-91.
6. Мокроусова Е. Р. Формирование эксплуатационных свойств кож с использованием монтмориллонита / Е. Р. Мокроусова, Е. А. Охмат, О. П. Козарь // Материалы IX международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование». – Улан-Уде: Изд-во ВСГУТУ, 2013. – С. 83-92.
7. Kozar O. Deformation characteristics of leather for shoe upper, filled with natural minerals / O. Kozar, O. Mokrousova, B. Woznyak // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 8 (1). P. 47-53.
8. Lakshmiarayana Y. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent / Y. Lakshmiarayana, S. N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan // JALCA. – 2002. – Vol. 97, № 1. – P. 14–22.
9. Паламар В. А. Перспективність наповнювання шкіряного напівфабрикату полімерно-мінеральною композицією / В. А. Паламар, О. Р. Мокроусова // Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні технології одержання композиційних матеріалів, хімічних волокон і нанокомпозитів», Київ, КНУТД, 19-20.11.2013 р. – С. 47-48.
10. Lakshminarayana Y. A new category of acrylic syntan for retanning chrome leather / Y. Lakshminarayana, N. Radhakrishnan, K. Parthasarathy, K. Srinivasan // JALCA. – 1990. – Vol. 85. – P. 425-430.
11. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщение 1. / Б. Д. Винницкий, О. П. Лебедев, Я. Я. Макаров-Землянский [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2002. – № 6. – С. 32-34.
12. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських – ТМ-7.5 – 4. – К. : ЗАТ «Чинбар».– 2009. – 11с.

13. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологи кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 413, [1] с.

14. Мокроусова О. Р. Наповнювання шкіряного напівфабрикату. Модифікування та використання бентонітових дисперсій / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – №3. – С. 239–244.

15. Мокроусова О. Р. Використання модифікованого карбонату кальцію в технології відбілювання хромового напівфабрикату / О. Р. Мокроусова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2007. – №1. – С. 122–127.

16. Мокроусова О. Р. Відбілювання хромового напівфабрикату з використанням модифікованого оксиду титану (IV) / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – №2. – С. 48–54.

17. Dzyazko Y. Labile collagen matrix: transformation of hierarchical structure at nano- and microlevels influenced by chemical treatment / Y. Dzyazko, E. Mokrousova, Y. Volfovich, V. Sosenkin, N. Nikolskaya : Proceedings of 1st International conference [“Nanomaterials: Applications and properties”], (Alushta-Crimea, Ukraine, 27–30 September 2011) / A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2011. – Vol. 1, Part II. – P. 264–271.

References

1. Hryshchenko I. M. Polifunktsional'ni shkiryani materialy [monohrafiya] : I. M. Hryshchenko, A. H. Danylkovych, O. R. Mokrousova. – К. : Feniks, 2013. – 295 s [in Ukrainian].
2. France Knaflac. Latest aspects of retanning full grain leather / Knaflac France // JALCA. – 1981. – № 9. – Vol. 76. – P. 320-331.
3. Mokrousova O. R. Rol' riznofunktsionalnykh materialiv u formuvanni yakisnykh pokaznykiv hotovykh shkir / O. R. Mokrousova, R. V. Kachan // Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. – 2013. – № 3. – S. 169-173 [in Ukrainian].
4. Andreyeva O. A. Vyznachennya neobkhidnosti rozrobky resursozberihayuchykh tekhnolohiy ridynnoho ozdoblennya / O. A. Andreyeva // Lehka promyslovist'. – 2005. – № 1. – S. 49-50 [in Ukrainian].
5. Mokrousova O. R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O.R. Mokrousova, A.G Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. Material science and applied chemistry. – 2006. – Series 1/ Part 14. – P. 83-91.
6. Mokrousova E. R. Formyrovanye ekspluatatsyonnykh svoystv kozh s spozlozovanyem montmoryllonyta / E. R. Mokrousova, E. A. Okhmat, O. P. Kozar // Materyaly IX mezhdunarodnoy nauchno-praktycheskoy konferentsyy «Kozha y mekh v XXI veke : tekhnolohyya, kachestvo, ekolohyya, obrazovanye». – Ulan-Ude: Yzd-vo VSHUTU, 2013. – S. 83-92 [in Russian].
7. Kozar O. Deformation characteristics of leather for shoe upper, filled with natural minerals / O. Kozar, O. Mokrousova, B. Woznyak // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 8 (1). P. 47-53.
8. Lakshmiarayana Y. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent / Y. Lakshmiarayana, S. N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan // JALCA. – 2002. – Vol. 97, № 1. – P. 14-22.
9. Palamar V. A. Perspektivnist' napovnyuvannya shkiryanoho napivfabrykatu polimerno-mineral'noyu kompozytsiyeyu / V. A. Palamar, O. R. Mokrousova // Tezy dopovidey Vseukrayins'koyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi «Suchasni tekhnolohiyi oderzhannya kompozytsiynykh materialiv, khimichnykh volokon i nanokompozytiv», Kyiv, KNUTD, 19-20.11.2013 r. – S. 47-48 [in Ukrainian].
10. Lakshminarayana Y. A new category of acrylic syntan for retanning chrome leather / Y. Lakshminarayana, N. Radhakrishnan, K. Parthasarathy, K. Srinivasan // JALCA. – 1990. – Vol. 85. – P. 425-430.
11. Napolnenie i dodublivanie hromovykh kozh polimerami novogo pokolenija. Soobshhenie 1. / B. D. Vinnickij, O. P. Lebedev, Ja. Ja. Makarov-Zemljanskij [i dr.] // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 2002. – № 6. – S. 32-34 [in Russian].
12. Tekhnolohichna metodyka vyrobnytstva shkir riznomanitnoho asortymentu dlya verkhu vzuttya i pidkladky vzuttya, halantereynykh vyrobiv iz shkir velykoyi rohatoyi khudoby ta kins'kykh – TM-7.5 – 4. – К. : ZAT «Chynbar». – 2009. – 11s [in Ukrainian].
13. Danilkovich A. G. Praktikum po himii i tehnologi kozhi i meha / A. G. Danilkovich, V. I. Chursin. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 413, [1] s [in Russian].
14. Mokrousova O. R. Napovnyuvannya shkiryanoho napivfabrykatu. Modyfikuvannya ta vykorystannya bentonitovykh dyspersiy / O. R. Mokrousova, A. H. Danylkovych // Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. – 2008. – № 3. – S. 239-244 [in Ukrainian].
15. Mokrousova O. R. Vykorystannya modyfikovanoho karbonatu kal'tsiyu v tekhnolohiyi vidbilyuvannya khromovoho napivfabrykatu / O. R. Mokrousova // Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. – 2007. – № 1. – S. 122-127 [in Ukrainian].
16. Mokrousova O. R. Vidbilyuvannya khromovoho napivfabrykatu z vykorystannyam modyfikovanoho oksydu tytanu (IV) / O. R. Mokrousova, A. H. Danylkovych // Visnyk KNUTD. – 2007. – № 2. – S. 48-54 [in Ukrainian].
17. Dzyazko Y. Labile collagen matrix: transformation of hierarchical structure at nano- and microlevels influenced by chemical treatment / Y. Dzyazko, E. Mokrousova, Y. Volfovich, V. Sosenkin, N. Nikolskaya : Proceedings of 1st International conference [“Nanomaterials: Applications and properties”], (Alushta-Crimea, Ukraine, 27–30 September 2011) / A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2011. – Vol. 1, Part II. – P. 264-271.

Надіслана/Written: 2014 р.

Надійшла/Received:

Рецензент: д.т.н., проф. кафедри технології шкіри та хутра КНУТД Данилкович А.Г.