

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: lishukvictor@gmail.com

ФОРМУВАННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛАСТИЧНИХ ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ

У роботі досліджено вплив покривних композицій на основі поліуретану, поліакрилуретану і модифікованого поліакрилату на комплекс фізико-хімічних і гігієнічних властивостей шкіряного матеріалу. Встановлено, що шкіри з поліакрилуретановим оздобленням відзначаються високими значеннями фізико-механічних і гігієнічних властивостей. Проведене оздоблення лицьової поверхні напівфабрикату із застосуванням поліакрилуретанової композиції дає змогу формувати шкіряний матеріал широкого кольорової гами.

Ключові слова: напівфабрикат хромового дублення, наповнювання-додублювання, фарбування-жирування, гідрофобізація, оздоблювання, фізико-механічні та гігієнічні властивості, шкіра.

DANYLKOYCH ANATOLII, LISHCHUK VICTOR

Kyiv National University of Technologies and Design

FORMATION OF CONSUMER PROPERTIES OF ELASTIC LEATHER MATERIALS

For the effective use of leather material by the consumer, not only the physical and mechanical properties stipulated by the standard are taken into account, but also the hygienic and aesthetic ones, the role of which is determined by the technological features of manufacturing and operating conditions of the corresponding products. In this regard, there is a need for a comprehensive study of the consumer properties of leather materials, which determine their product quality and value for the consumer.

The purpose of the study is to determine the technological features of the formation of consumer properties of elastic leather materials. At the same time, the following tasks were implemented: the filling and finish tanning of the leather semi-finished product of chrome tanning for the elastic material for the model and special purpose shoe upper; a coating is formed on the material for model shoes; consumer properties of leather material for model and special-purpose shoes are established.

Research methods: consumer properties of leather materials were determined by a complex of physical-chemical, photographic and organoleptic methods.

Research results. The influence of coating compositions based on polyurethane, polyacrylurethane and modified polyacrylate on the complex of physical-chemical and hygienic properties of leather material was investigated. It has been established that leathers with polyacrylic urethane finishing are characterized by high values of physical and mechanical and especially hygienic properties. Finishing of the frontside surface of the semi-finished product with the use of a polyacrylic urethane composition makes it possible to form a leather material of a wide range of colors with consumer properties that determine its intended use.

Key words: semi-finished product of chrome tanning, filling and finish tanning, painting-greasing, hydrophobization, finishing, physical-mechanical and hygienic properties, leather.

Постановка проблеми

При формуванні шкіряних еластичних матеріалів враховується багатостадійність технології та функціональність ефективного призначення широкого асортименту хімічних реагентів і матеріалів. При цьому на кожній стадії виробництва шкіряний напівфабрикат набуває бажаних споживних властивостей. Зокрема на стадії зоління закладаються умови для формування фізико-механічних властивостей шкіри, а на стадії наповнювання-жирування в основному – еластичні властивості. Слід відзначити, що естетичні властивості матеріалу, такі як забарвлення і текстура поверхні формуються починаючи з рідинного оздоблення напівфабрикату і завершуються нанесенням багатшарового захисного покривного оздоблення. Для ефективного виконання комплексу таких технологічних процесів виробництва сучасних еластичних шкіряних матеріалів необхідно проведення науково-обґрунтованих розробок щодо застосування як хімічних реагентів, так і особливостей їх використання. Для ефективного виконання комплексу таких технологічних процесів виробництва еластичних шкіряних матеріалів необхідно проведення науково-обґрунтованих розробок щодо застосування хімічних реагентів і особливостей їх використання. При цьому екологічні властивості шкіри практично визначаються рівнем шкідливості хімічних реагентів і матеріалів, передбачених технологією виготовлення шкіряного матеріалу. Слід відзначити, що споживні властивості матеріалу суттєво залежать від індивідуального сприйняття і оцінки його якості споживачами, що можуть змінюватись відповідно до моди, сезону та інших зовнішніх чинників.

Для ефективного використання шкіряного матеріалу споживачем враховуються не тільки фізико-механічні властивості передбачені стандартом, але й естетичні, гігієнічні та екологічні, роль яких визначається технологічними особливостями виготовлення і умовами експлуатації відповідних виробів. У зв'язку з цим виникає необхідність в комплексному дослідженні споживних властивостей шкіряних матеріалів, які визначають їх товарну якість і вартість для споживача.

Аналіз останніх публікацій

Аналіз досліджень процесів виготовлення еластичних шкіряних матеріалів свідчить про те, що комплекс їх споживних властивостей формується на всіх технологічних стадіях виробництва. Зокрема при отриманні шкіри з напівфабрикату хромового дублення це стосується стадій додублювання-наповнювання, фарбування-жирування і оздоблення. Суттєве підвищення фізико-механічних властивостей, термостійкості та реакційної здатності напівфабрикату хромового дублення до реагентів аніонного типу, зокрема барвників і жирувальних речовин спостерігається при взаємодії комплексних сполук амфотерного поліуретан-поліальдегіду з колагеном дерми [1]. Авторами роботи [2] встановлено підвищення міцності шкіри на 7,7 % та органолептичних показників, зокрема наповненості й еластичності після наповнення шкіряного напівфабрикату високодисперсним алюмосилікат-акриловим нанокомпозитом з розміром частинок 62–295 нм. При цьому вміст алюмосилікату в готовій шкірі складав 5 %. Встановлено збереження м'якості матеріалу і рівномірного підвищення фізико-механічних властивостей за топографічними ділянками [3] після зневоднення шкіряного напівфабрикату в сушильно-зволожувальних процесах завдяки його наповненню природними високодисперсними силікатами, модифікованими акриловими полімерами. Аналогічні ефекти спостерігаються при наповненні напівфабрикату хромового дублення нанокомпозитом монтморилоніту, модифікованого цис-13-декозиною кислотою, ріпаковою олею, етилендіаміном та бісульфітом натрію [4]. Це також проявляється при дослідженні впливу концентрації й розміру частинок композиції нано-SiO₂/оксазолідин [5] на структуру шкіряного матеріалу. Шкіра з підвищеною еластичністю, міцністю і температурою зварювання отримується при використанні бутилакрилового полімеру [6] для наповнювання напівфабрикату хромового дублення. Отримана шкіра з підвищеними фізико-хімічними показниками, рівномірністю пористості та однорідності топографічних ділянок при сумісному використанні танідів з синтетичними дубителями [7].

При отриманні шкір з підвищеною водостійкістю [8] використовується широкий асортимент хімічних реагентів і матеріалів, що не містять гідрофільних функціональних груп. З цієї метою застосовуються поліорганосилоксани з полі акрилатами чи амідами жирних кислот при додаванні сполук алюмінію або цирконію [9]. Спостерігається підвищення опору шкіри до водопомокання при використанні на стадії наповнювання синтетичних полімерів і танідів після гідрофобізації напівфабрикату фторвуглецевою сполукою [10]. Гідрофобний ефект спостерігається після оброблення шкіряного напівфабрикату кополімером малеїнової кислоти і α -оксипропілдіметилсилоксану, акрилової кислоти і 1-октадекана [11]. Шкіри з підвищеними гідрофобними і гігієнічними властивостями отримуються завдяки використанню матеріалів Lubritan XB і Lubritan XS [12].

В процесі формування натуральної шкіри з метою розширення її асортименту, зокрема підвищення захисних і естетичних властивостей, використовується технологічний процес оздоблювання. При цьому застосовуються полімери різного хімічного складу – поліакрилати і поліуретани. Акрилові полімери забезпечують підвищення формуальної здатності, водостійкості та світлостійкості шкіряного матеріалу, поліуретанові – стійкість до тертя, опір до низьких температур. В роботі [13] наведено синтез нанокомпозитів різного хімічного складу для оздоблення шкіряного напівфабрикату. Підвищення розривного видовження і стійкості до вологого тертя досягнуто при комплексному використанні дисперсії поліуретану і модифікованого казеїну капролактамом [14]. В роботі [15] досліджено колоїдно-хімічні властивості композиції поліакрилат/нано-SiO₂ та її вплив на властивості покриття. Встановлено підвищення паропроникності на 7,8 % і зниження сорбції води на 19,0 %. При використанні гідрофільного поліуретану з дісульфідними зв'язками сформовано покриття здатне самовідновлюватись [16] після пошкодження за температури 60 °С.

Отже при формуванні шкіряного матеріалу застосовується широкий асортимент реагентів і хімічних матеріалів різного функціонального і технологічного призначення, які враховують умови технологічного використання і експлуатації готових виробів.

Метою дослідження є визначення технологічних особливостей формування споживних властивостей еластичних шкіряних матеріалів. При цьому реалізовані наступні задачі: виконано наповнювання-додублювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення для еластичного матеріалу верху взуття – модельного і спеціального призначення; сформовано покриття на матеріалі для модельного взуття; встановлено споживні властивості шкіряного матеріалу для взуття модельного і спеціального призначення.

Виклад основних результатів

Для формування споживних властивостей шкіри використаний напівфабрикат хромового дублення – яловича середня, отриманий на приватному АТ «Баришівський шкіряний завод», після стругання на товщину $1\pm 0,1$ і $1,9\pm 0,1$ мм відповідно для взуття модельного і спеціального призначення. Всі технологічні процеси формування шкіряних матеріалів виконані за схемою, наведеною на рисунку 1. Зразки вирізані з напівфабрикату розміром 150×200 мм оброблялись у лабораторних умовах кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну. Для наповнювання-додублювання напівфабрикату хромового дублення, включаючи рідинне фарбування і жирування, використана модифікована синтанно-танідна композиція при формуванні шкір для модельного взуття [17] і алкен-малеїнова композиція – для гідрофобних шкір спеціального призначення [18]. В подальшому сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси і операції виконані в промислових умовах. Покривні композиції

наносились на лицьову поверхню шкіряного напівфабрикату методами поливу і розпилювання [19]. При цьому використані композиції на основі: емульсії метилбутилакрилату, модифікованої акрилкарбокситанолоаміном природних нафтових кислот гасово-газольової фракції (МБА-М); розчину поліуретану 4,4'-дифенілметандіізоціанату, поліетиленгліколю і поліестеру (ПУ); водної дисперсії поліакрилуретану, отриманого із поліуретану і акрилату Lepton SPC компанії BASF (ПАУ).

Основні споживні властивості шкіряних матеріалів, зокрема комплекс фізико-механічних і гігієнічних показників визначали за методиками [20]. Міцність і видовження зразків визначали на розривній машині РМ-250 М при деформуванні зі швидкістю $0,09 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$; адгезію – за опором відшаруванню покриття від лицьової поверхні зразка шкіри за допомогою приклеєного міткалю до покривної плівки нітроцелюлозним клеєм на розривній машині РМ-3 при швидкості деформування зразка $0,1 \text{ м} \cdot \text{хв}^{-1}$; жорсткість – на приладі ПЖУ-12М шляхом навантаження кульками зразка згорнутого у кільце лицьовим боком назовні до його деформування на $1/3$ діаметра. Стійкість покриття до багаторазового вигинання вимірювали на приладі «ІПК-2» при частоті згинань зразків 100 хв^{-1} , стійкість покриття до мокрого тертя – на приладі «ІПК-1». Водостійкість матеріалу оцінювали в динамічних умовах за тривалістю водопромокання на приладі ПВД-2 зі швидкістю деформування 24 хв^{-1} . Паропроникність – ексікаторним методом з використанням концентрованої сірчаної кислоти; повітропроникність – інструментальним методом за об'ємом повітря при різниці тисків з обох боків зразка 1 кПа ; Пористість напівфабрикату – об'ємним методом з використанням авіаційного гасу; об'ємний вихід – за об'ємом зразка, що містить 100 г білка. Фотографічні дослідження поверхні шкіри проведені з використанням камери смартфона Apple iPhone 15 Pro при збільшенні $3,5 \times$.



Рис. 1. Технологічна схема формування еластичного шкіряного матеріалу

Для визначення впливу процесів наповнювання-жирування і складу покривних композицій на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу проведений комплекс досліджень на різних стадіях його формування (таблиці 1, 2). В результаті цих досліджень встановлено, що в процесі формування структури шкіряного матеріалу відбувається підвищення в більшій мірі границі міцності гідрофобної шкіри – красту. При цьому його деформаційна здатність зменшується, що свідчить про підвищення еластичності шкіри без покривної плівки – нубук після шліфування і це підтверджується меншою його жорсткістю. Ці дані добре корелюють зі значеннями питомої поверхні, пористості зразків, їх паропроникності та повітропроникності при високому значенні водопромокання в динамічних умовах. Отримані результати можна пояснити ефективнішою пластифікацією, хімічним складом жирової композиції для гідрофобної шкіри, а також вищим питомим вкладом сітчастого шару дерми за вищої її товщини.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу хромового дублення

Показник	Напівфабрикат хромового дублення	Шкіра без покриття	
		нубук	краст гідрофобний
Границя міцності ¹ , МПа	14,8 / 17,9	18,5	24,6
Видовження при 9,8 МПа, %	22,0	37,0	35,0
Видовження при розриванні, %	35,0	59,0	46,0
Жорсткість, сН	–	20,2	25,8
Пористість, %	48,0	61,0	55,0
Питома поверхня, м ² /г	51,0	72,0	66,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	181,0	249,0	243,0
Паропроникність ¹ , мг/(см ² ·год)	12,0	14,8	11,2
Динамічне водопромокання, хв	–	2,0	317
Повітропроникність ¹ , мл/(см ² ·год)	490,0	980,0	790

Примітка. ¹ В чисельнику і знаменнику наведено показник міцності відповідно для шкіри нубук і краст.

Результати дослідження експлуатаційних властивостей шкір із захисним покриттям, зокрема фізико-механічних і гігієнічних, наведені в таблиці 2. За комплексом фізико-механічних властивостей шкіри оздоблені покривною композицією на основі ПУ полімеру характеризуються найвищими значеннями показників порівняно із шкірами, оздобленими композиціями на основі ПАУ і особливо на основі поліакрилової емульсії МБА-М, яка використовується в основному в композиціях для ґрунтування після шліфування шкіряного напівфабрикату. Водночас за гігієнічними властивостями шкіри оздоблені композицією на основі ПУ полімеру мають найнижчі показники. При цьому шкіри з ПАУ оздобленням характеризуються високими значеннями комплексу фізико-механічних і особливо гігієнічних властивостей.

Таблиця 2

Експлуатаційні властивості шкіряного матеріалу з покриттям різного хімічного складу

Показник	Покривна композиція на основі		
	МБА-М	ПУ	ПАУ
Опір вигинанню, тис. циклів	28,5	>500	>500
Адгезія покриття, Н/м, до шкіри сухої	460	1550	1200
	мокрої	235	1040
Стійкість до мокрої тертя, оберти	260	5600	1300
Паропроникність, мг/(см ² -год)	2,1	1,5	2,9
Повітропроникність, см ³ /(см ² -год)	72	37	83

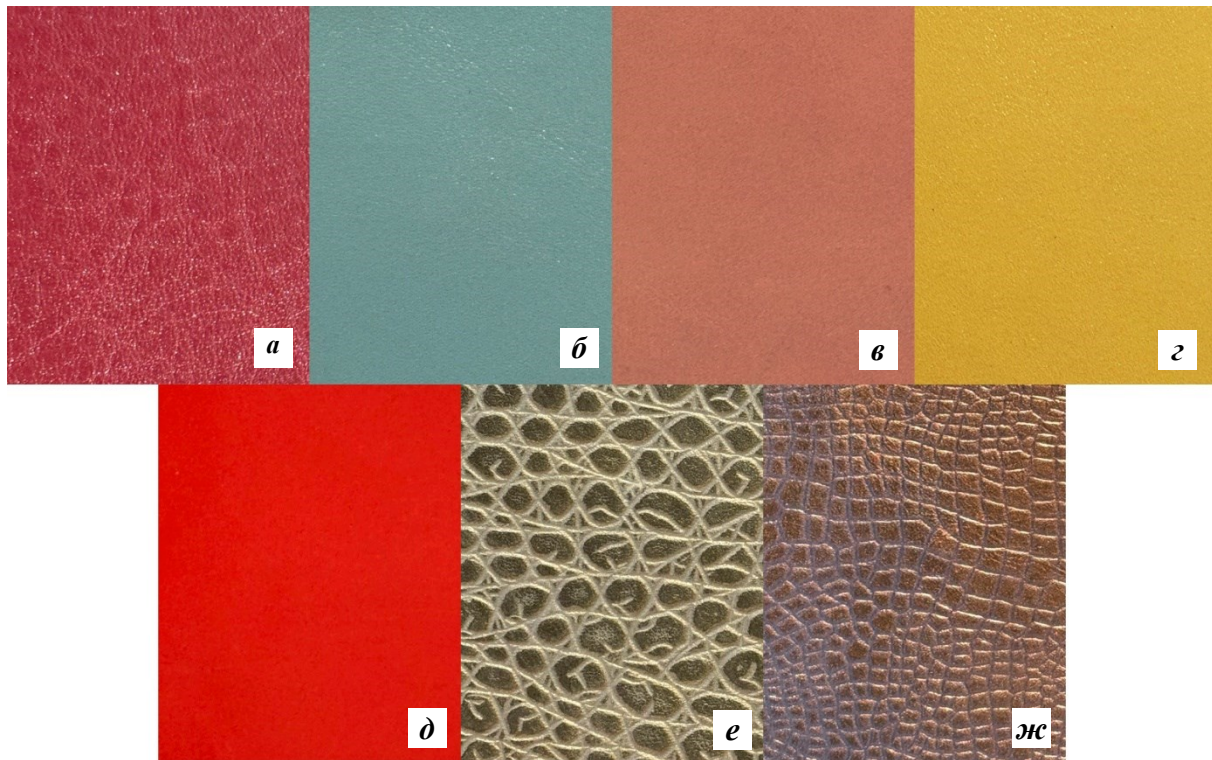
Отже, використання композиції на основі поліакрилуретану дає можливість формувати мікропористу структуру захисної плівки і відповідно шкіряні матеріали з оптимальними експлуатаційними властивостями, тим самим сполучати колоїдно-хімічні властивості поліуретану і акрилового полімеру. При цьому інгредієнти полімерної композиції проникають в сосочковий шар напівфабрикату, що зміцнює його структуру. Водночас утворюються фізико-хімічні зв'язки між полімерним покриттям і напівфабрикатом залежно від хімічного складу композиції та умов формування покриття. Слід відзначити, що за фізико-механічними показниками отримані шкіри відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 на шкіри для верху взуття та міжнародному стандарту ISO 9001:2015 «Системи управління якістю. Вимоги».

Залежно від призначення і технології виробництва шкіри характеризуються різною текстурою поверхні, кольоровим оформленням і органолептичним сприйняттям. При цьому споживні властивості включають також естетичне індивідуальне сприйняття поверхні шкіряного матеріалу. Промисловістю практично виробляються шкіри широкої кольорової гама, яка в першу чергу залежить від пори року і моди [21]. Слід відзначити, що основними кольорами сезону осінь–зима 2023–2024 рр. є червоний, відтінки жовтого, рожевий і синій. Однак переважна більшість виробленої шкіри має класичний чорний колір і універсальний коричневий з різними відтінками. Це обумовлено особливостями споживного попиту на відповідні вироби.

Зразки отриманих шкіряних матеріалів різного декоративного оздоблення для виготовлення взуття модельного і спеціального призначення з сировини яловиці середньої наведені на рисунках 2 і 3. Для отримання якісної шкіри за наявності дефектів на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату, його структура потребує відповідного механічного оброблення – шліфування. Залежно від дефектності лицьової поверхні напівфабрикату, необхідна різна глибина його шліфування і, відповідно, витрата просочувального ґрунту на основі модифікованого поліакрилату МБА-М. Шкіри найвищої якості (рисунок 2: а, б, в) характеризуються тонким захисним шаром безбарвної поліакрилуретанової композиції, що наноситься на фарбовану лицьову поверхню напівфабрикату, виготовленого з бездефектної сировини 1-го сорту і має високі сорбційно-дифузійні властивості. З такої шкіри виготовляється відповідно дитяче, модельне чоловіче і жіноче взуття.

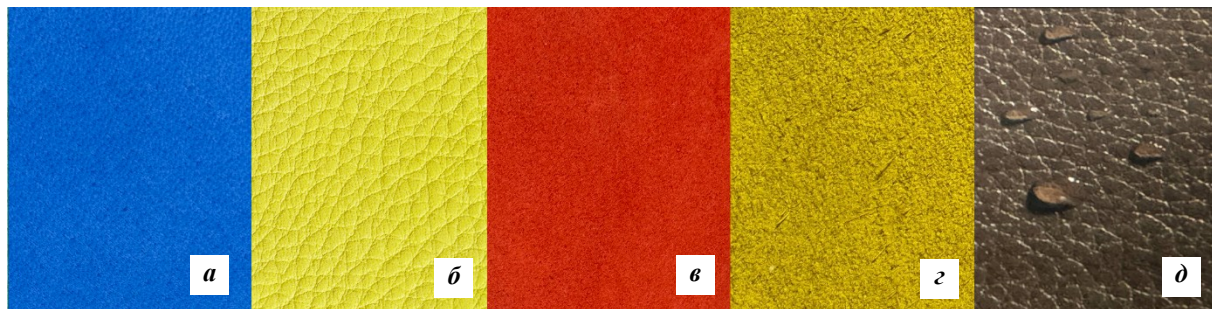
На рисунку 2г показана поверхня зразка шкіри, виготовленого із напівфабрикату легкого шліфування. Ці шкіри мають дещо більшу товщину покриття, підвищену еластичність і використовуються для жіночого повсякденного взуття. При глибокому шліфуванні напівфабрикату та збільшеній витраті поліакрилуретанової композиції отримують шкіри як з гладкою поверхнею (рисунок 2д), так і рельєфно тиснені (рисунок 2, е і ж) відповідно з багатокольоровим і перламутровим ефектами. У цьому випадку отримується також тиснена шкіра з використанням поліакрилуретанової композиції. Разом з тим така шкіри характеризується більш глибоким рельєфом поверхні. При цьому якісні шкіри можуть бути отримані навіть з сировини підвищеної дефектності лицьової поверхнею за підвищеної витрати полімерних матеріалів.

Вироблені шкіри без захисного плівкового оздоблення наведені на рисунку 3. Отримані шкіри характеризуються своєрідною мереживкою лицьової поверхні (рисунок 3, а і б). Зразок шкіри а характеризується гладкою лицьовою поверхнею. Зразок б відрізняється підвищеною еластичністю і відбитою поверхнею в технологічному барабані. Ці шкіри використовуються для виготовлення виробів широкого асортименту, зокрема модельного взуття. Зразок шкіри нубук (рисунок 3в) має дрібноворсову підшліфовану поверхню і використовується для взуття, одягу, меблів і виробів широкого вжитку. Зразок ворсової шкіри велюр (рисунок 3г) використовується як для одягу, так і взуття та інших модних аксесуарів. Гідрофобна шкіра краст (рисунок 3д) використовується для виробів спеціального призначення для експлуатації в екстремальних умовах включаючи спорт, туризм, полювання, риболовлю, тощо.



Лицьова поверхня шкіри: а, б, в – натуральна; г – підшліфована; д – плоского тиснення; е, ж – рельєфного тиснення.

Рис. 2. Фотографічне зображення поверхні оздобленої шкіри



Шкіра без покриття: а – натуральна поверхня, б – відбита поверхня, в – нубук, г – велюр, д – краст гідрофобний.

Рис. 3. Фотографічне зображення поверхні шкіряного матеріалу без покриття

Таким чином, споживні властивості шкіряних матеріалів безпосередньо пов'язані з виготовленням виробів певного призначення вимагають реалізації специфічних технологій з використанням широкого асортименту хімічних реагентів і матеріалів. При цьому важливе значення має якість сировини, використання науково обґрунтованих технологій наповнювання-додублювання, включаючи жирування, та оздоблювальні процеси.

Висновки

Проведено аналіз зв'язку комплексу споживних властивостей шкіряних матеріалів з особливостями технологій виготовлення та індивідуальним сприйняттям споживачами їх якості й вартості. Розроблена технологія виготовлення шкіряного матеріалу з вирішальними споживними властивостями, що відповідають вимогам щодо фізико-механічних показників державного стандарту на шкіряні матеріали для верху взуття. Проведене оздоблення лицьової поверхні напівфабрикату із застосуванням поліакрилуретанової композиції дає змогу формувати шкіряний матеріал широкої кольорової гами зі споживними властивостями, які визначають цільове його використання. В подальшому необхідно провести дослідження споживних властивостей отриманих шкіряних матеріалів з врахуванням вікових категорій споживачів.

Література

1. Xu W. Preparation of reactive amphoteric polyurethane with multialdehyde groups and its use as a retanning agent for chrome-free tanned leather. JAPS. 2019. 136. <https://doi.org/10.1002/app.47940>.
2. Li K. pH-Sensitive and Chromium-Loaded Mineralized Nanoparticles as a Tanning Agent for Cleaner

- Leather Production. *Sustainable Chem. Eng.* 2019. № 7 (9). P. 8660–8669. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b00482.
3. Dzyazko Y., Volkovich Y., Nikolskaya N. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. *Proceeding in Physics: Hfvt IV.* 2016. V. 183. P. 277–290.
4. Lyu B. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil : Preparation and application in leather. *Applied Clay Science.* 2016. V. 121. P. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.021>.
5. Yan L., Luo Z., Fan H. Nano-SiO₂ oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather. *JALCA.* 2008. N 92 (6). P. 252–257.
6. Nashy E. H. A., Hussein A. I., Essa M. M. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butyl acrylate copolymers. *JALCA.* 2011. N 106 (9). P. 241–248.
7. Gürler K. D., Gülümser G. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production. *JTATK.* 2016. N 26(1). P. 117–124.
8. Лисенко Н. В. Аналіз ринкового асортименту жирувальних матеріалів для шкір. 2015. С. 128–131. http://journals-lute.lviv.ua/journal/18_2015/27.pdf. (дата звернення: 15.12.2024)
9. Renate M., Heinz-Peter G. The hydrophobing of chrome-free leather. *World Leather.* 2007. N 8. P. 49–50, 52–54.
10. Silva V.F.M., Moncada M., Crispim A., Cruz T., Crispim F. Studies on waterproofing wet-white leather. *Revista de Pielerie Incaltaminte.* 2018. V. 18. N 2. P. 149–152, <https://doi.org/10.24264/lfi.18.2.10>.
11. Kovacevic V., Babic R. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene. *Koza i obuca. Achieving Resistance to Water for Special Purpose Skin. Leather and shoes.* 1993. 42. № 11–12. P. 127–128.
12. An innovative solution for waterproofing. *Leather international.* 12 April, 2007. <http://www.leathermag.com/features/featurean-innovative-solution-for-waterproofing-leather>.
13. Fan Q., J. Ma, Q. Xu Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *J. of Leather Science and Engineering.* 2019. № 3. P. 1–10. DOI:10.1186/s42825-019-0005-9.
14. Jianzhong M., Qunna X., Dang-Ge G., Jianhua Z., Jing Z. Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. № 8(97). P. 1545–1552. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.015.
15. Hu J., Ma J., Deng W. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters.* 2008. Vol. 62. P. 2931–2934. DOI:10.1016/j.matlet.2008.01.127.
16. Liang F., Wang T., Fan H., Xiang J., Chen Y. A leather coating with self-healing characteristics. *J. of Leather Science and Engineering.* 2020. P. 1–5. DOI:10.1186/s42825-020-0018-4.
17. Данилкович А. Г. Формування шкіри наповненої модифікованою синтанно-танідною композицією / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, О. В. Сангінова // Вісник ХНУ. Технічні науки. – 2023. – Т. 2. – N 2(319). – С. 88–93. URI: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/23319>.
18. Danylkovych A., Romaniuk O. Formation of hydrophobized leather of special purpose. *Fibres and Textiles (Vlákna a textil).* 2020. V. 27 (2). P. 24–31. URI: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/15971>.
19. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри / А. Г. Данилкович. – Київ : Фенікс, 2016. – 175 с.
20. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп. / А. Г. Данилкович. – Київ, 2006. – 340 с.
21. Основні кольори сезону осінь-зима 2023–2024. URI: <https://tk.ua/ua/articles/osnovni-kolori-sezonu-osin-zima-2023-2024.html>.

References

1. Xu W. Preparation of reactive amphoteric polyurethane with multialdehyde groups and its use as a retanning agent for chrome-free tanned leather. *JAPS.* 2019. 136. <https://doi.org/10.1002/app.47940>.
2. Li K. rH-Sensitive and Chromium-Loaded Mineralized Nanoparticles as a Tanning Agent for Cleaner Leather Production. *Sustainable Chem. Eng.* 2019. № 7 (9). R. 8660–8669. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b00482.
3. Dzyazko Y., Volkovich Y., Nikolskaya N. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. *Proceeding in Physics: Hfvt IV.* 2016. V. 183. R. 277–290.
4. Lyu B. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil : Preparation and application in leather. *Applied Clay Science.* 2016. V. 121. R. 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.021>.
5. Yan L., Luo Z., Fan H. Nano-SiO₂ oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather. *JALCA.* 2008. N 92 (6). R. 252–257.
6. Nashy E. H. A., Hussein A. I., Essa M. M. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butyl acrylate copolymers. *JALCA.* 2011. N 106 (9). R. 241–248.
7. Gürler K. D., Gülümser G. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production. *JTATK.* 2016. N 26(1). R. 117–124.
8. Lysenko N. V. Analiz rynkovoho asortymentu zhyruvalnykh materialiv dlia shkir. 2015. С. 128–131. http://journals-lute.lviv.ua/journal/18_2015/27.pdf. (data zvernennia: 15.12.2024)
9. Renate M., Heinz-Peter G. The hydrophobing of chrome-free leather. *World Leather.* 2007. N 8. P. 49–50, 52–54.
10. Silva V.F.M., Moncada M., Crispim A., Cruz T., Crispim F. Studies on waterproofing wet-white leather. *Revista de Pielerie Incaltaminte.* 2018. V. 18. N 2. R. 149–152, <https://doi.org/10.24264/lfi.18.2.10>.
11. Kovacevic V., Babic R. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene. *Koza i obuca. Achieving Resistance to Water for Special Purpose Skin. Leather and shoes.* 1993. 42. № 11–12. R. 127–128.
12. An innovative solution for waterproofing. *Leather international.* 12 April, 2007. <http://www.leathermag.com/features/featurean-innovative-solution-for-waterproofing-leather>.

-
13. Fan Q., J. Ma, Q. Xu Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *J. of Leather Science and Engineering*. 2019. № 3. R. 1–10. DOI:10.1186/s42825-019-0005-9.
 14. Jianzhong M., Qunna X., Dang-Ge G., Jianhua Z., Jing Z. Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. № 8(97). R. 1545–1552. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.015.
 15. Hu J., Ma J., Deng W. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. R. 2931–2934. DOI:10.1016/j.matlet.2008.01.127.
 16. Liang F., Wang T., Fan H., Xiang J., Chen Y. A leather coating with self-healing characteristics. *J. of Leather Science and Engineering*. 2020. R. 1–5. DOI:10.1186/s42825-020-0018-4.
 17. Danylkovych A. H. Formuvannya shkiry napovnenoї modyfikovanoї syntanno-tanidnoї kompozytsiїeu / A. H. Danylkovych, V. I. Lishchuk, O. V. Sanhinova // *Visnyk KhNU. Tekhnichni nauky.* – 2023. – T. 2. – N 2(319). – S. 88–93. URI: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/23319>.
 18. Danylkovych A., Romaniuk O. Formation of hydrophobized leather of special purpose. *Fibres and Textiles (Vlákna a textil)*. 2020. V. 27 (2). R. 24–31. URI: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/15971>.
 19. Danylkovych A. H. *Osnovni materialy i tekhnolohii vyrobnytstva shkiry* / A. H. Danylkovych. – Kyiv : Feniks, 2016. – 175 s.
 20. Danylkovych A. H. *Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra: 2 vyd., pererob. i dop.* / A. H. Danylkovych. – Kyiv, 2006. – 340 s.
 21. *Osnovni kolory sezonu osin-zyma 2023–2024*. URL: <https://tk.ua/ua/articles/osnovni-kolori-sezonu-osin-zima-2023-2024.html>.