ТЕХНОЛОГІЇ ЛЕГКОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 675.026.22:546.284-31

С.О. БІЛІНСЬКИЙ, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ
Київський національний університет технологій та дизайну

ВИГОТОЛЕННЯ ШКІР СВІТЛИХ КОЛЬОРІВ З НАПІВФАБРИКАТУ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ

Досліджено вплив витрат хімічних реагентів на склад наповненого шкіряного напівфабрикату за п'ятьма технологіями додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Встановлено кореляцію складу наповненого напівфабрикату від витрат хімічних інгредієнтів композиції. Досліджено фізико-хімічні і фізико-механічні властивості наповненого шкіряного напівфабрикату. Встановлено вплив хімічного складу на комплекс властивостей сформованого напівфабрикату в післядубильних процесах.

Ключові слова: *напівфабрикат хромового дублення, додублювання-наповнювання, фізико-хімічні властивості напівфабрикату, шкіри світлих кольорів.*

S.O. BILINSKIY, A.H. DANYLKOVYCH
Kyiv National University of Technologies and Design

PRODUCING OF LIGHT-COLORED LEATHER FROM SEMI-FINISHED PRODUCT OF CHROME TANNING

Development of the add-duplicating-filling of leather semi-finished product of chrome tanning with the use of nano-silica in the manufacture of light-coloured leather. The influence of the cost of chemical reagents on the composition of the filled leather semi-finished product, based on the five technologies of add-duplicating-filling of leather semi-finished products, was investigated. In this work, samples of semi-finished product of chrome tanning of the plant were used after its planning to a thickness of 1.4 mm in the size of 20 × 100 mm. The technologies of add-duplicating-filling of leather semi-finished products presuppose the use of nanoclay together with acrylic dispersion and subsequent fixation of chemical reagents with alumina-potassium alum. The technological process is carried out at a temperature of 30-32 ℃ and pH of a medium of 5,8-6,0 in polyethylene containers in a volume of 1 dm3, with constant stirring of their contents for 1,5-2,0 hours. and gradual addition of reagents to the working solution . The influence of the chemical composition of the add-duplicating-filling composition on the complex of physic-chemical and physic-mechanical properties of the formed semi-finished product in post-tanning processes was established. The developed technology of add-duplicating-filling of semi-finished product of chrome tanning provides the formation of elastic skins of light colours with the increased elasticity at the uniaxial deformation and reduced rigidity.

Keywords: *semi-finished product of chrome tanning, add-duplicating-filling, physic-chemical properties of semi-finished product, light-coloured leather.*

Вступ

Ефективність використання шкіряної сировини при виготовленні еластичних шкір, усунення сировинних і технологічних дефектів є актуальною проблемою для отримання конкурентоздатних високоякісних натуральних матеріалів. Це досягається, в основному, в процесах додублювання і наповнювання шкіряного напівфабрикату завдяки подальшого формування його структури. Слід відзначити, що додублювання шкіряного напівфабрикату сполуками хрому (III) використовується в технологіях виробництва шкір з підвищеною гідротермічною стійкістю. Однак, враховуючи екологічну небезпечність вмісту сполук хрому в стічних водах [1] актуальною проблемою можна вважати виключення сполук хрому на стадії додублювання-наповнювання при отриманні шкір світлих кольорів в технології виготовлення еластичних шкір.

В технологіях виготовлення еластичних шкір на стадії додублювання-наповнювання використовується широкий асортимент неорганічних, природних, синтетичних і полімерних матеріалів. Відомо використання сполук цирконію [2], які надають напівфабрикату високу шліфуємість, але зменшують його видовження при деформуванні. Розроблена композиція на основі сполук алюмінію, кремнезему, сульфату тетракіс (гідроксиметил) фосфонію (THPS) [3] для отримання шкір білого кольору. При цьому температура гідротермічної стійкості шкіри складає 86 °С. Результати дослідження використання в технологічних обробленнях шкіряного напівфабрикату композиції на основі нано-SiO_2 і оксазолідину [4] свідчать про рівномірність розподілу в його структурі нано-SiO_2 навіть при концентрації меншій ніж 5 мас. %. При цьому розмір частинок наповнювача можна контролювати в діапазоні 60–150 нм. Встановлено, що при концентрації SiO_2 понад 7 % більшість частинок агломерують і їх розмір перевищує 400 нм. Шкіра оброблена оксазолідиннано-SiO_2 композицією характеризується підвищеною стійкістю до утворення плісняви. При цьому спостерігається значне зниження вмісту твердих частинок та підвищення біорозкладності органічних сполук у стічних водах.

На практиці для наповнювання частіше всього використовують одночасно рослинні та синтетичні дубителі. Для того, щоб отримати необхідний технологічний ефект, процеси додублювання та наповнення виконуються диференційовано з врахуванням асортименту шкір. У роботі [5] описана технологія комбінованого оброблення шкіряного напівфабрикату хромового дублення з використанням танідів мімози з оксазолідином. Отримана шкіра характеризується високими фізичними і технічними властивостями, які відповідають вимогам стандарту до шкір, отриманих з сировини великої рогатої худоби. Технологію

додублювання шкіряного напівфабрикату [6] з використанням танідів з кори квебрахо застосовують для виготовлення шкір для верху взуття. Відзначається, що застосування смол з рослинними дубителями забезпечує отримання рівної лицьової поверхні якісного забарвлення шкіри при зменшеній витраті натурального дубителя на 50 %. Для додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення використано водний екстракт з листя хни [7]. За властивостями отримані шкіри та економічною і технічною доцільністю використання екстракту як реагенту для додублювання відповідають значенням показників шкір додублених екстрактом мімози.

Автори [8] розробили перспективні технології виготовлення шкір нових видів, зокрема «Еко-шкіра» і «Біо-шкіра». В розробленій технології виготовлення шкір реалізовані різні комбінації рослинних дубителів з алюмосилікатами і синтетичним дубителем. Фізико-хімічні показники отриманих шкір за комбінованим методом оброблення відповідають вимогам стандартів для одягових шкір. Слід відзначити, що використання рослинних дубителів призводить до підсилення забарвлення шкіряної поверхні, що виключає можливість виготовлення шкір світлих кольорів.

Для наповнення хромованого напівфабрикату також застосовують водні дисперсії поліакрилатів та інші водорозчинні синтетичні полімери. Серед досліджених полімерів-наповнювачів найбільший вплив на властивості шкіри виявляють аміносмоли [9, 10], які відрізняються високою здатністю вибірково поглинатись напівфабрикатом і надавати шкірі необхідної щільності. Слід відзначити додублювально-наповнювальний вплив на шкіряний напівфабрикат діметилсечовини та її модифікованих похідних – меламіно-формальдегідні та діціандіамідної смоли, які отримують конденсацією альдегідів із сечовиною, меламіном й діціандіамідом. Перевага аміносмол [11] полягає у тому, що шкіра добре наповнена з щільним й міцним лицьовим шаром, який має високу здатність до шліфування. На практиці діціандіамідні смоли застосовують для введення в напівфабрикат у комбінації з неорганічними, рослинними чи синтетичними дубителями. На відміну від модифікованої амінофуразанформальдегідної смоли, використання сульфітованого меламіноформальдегідного олігомеру [12] для додублювання хромового напівфабрикату підвищує його наповненість, еластичність і зафарбованість. Однак, при цьому шкіри після додублювання містять до 10 мг/кг вільного екологічно шкідливого формальдегіду.

При використанні кополімерів, синтезованих на основі акрилової кислоти [13] отримані шкіри характеризуються підвищеною еластичністю. Використання водних емульсій кополімерів бутилакрилату і стиролу з різним розміром частинок забезпечило формування шкір з підвищеними показниками термостабільності, міцності та еластичності [14]. При цьому знижується забрудненість стічних вод підприємства. Авторами роботи [15] показано, що при наповненні шкіряного напівфабрикату дисперсіями полімалеїнату і поліакрилатами різної молекулярної маси із збільшенням розміру частинок з 17 до 562 нм відбувається зменшення пористості й паропроникності неоздобленої шкіри хромового дублення для верху взуття з сировини ВРХ при введенні полімеру на початку процесу. В той час як при використанні дисперсій полімерів на завершальній стадії рідинного оздоблення спостерігається деяке підвищення цих показників.

Поряд з неорганічними та синтетичними полімерами для додублювання-наповнювання шкіряних матеріалів хромового дублення використовують їх композиції зі сполуками хрому (III) для формування шкір з необхідним комплексом пружно-пластичних властивостей і розширення асортименту матеріалів. Для зменшення витрат сполук хрому розроблено спосіб алюмо-хромового оброблення напівфабрикату [16], який передбачає використання уротропіну, сірчаної кислоти, сполук хрому та алюмо-калієвого галуну в присутності мурашиної кислоти та бікарбонату натрію у кислому середовищі. Отримані шкіри порівняно з контрольними характеризувались підвищеною наповненістю, відсутністю пухлинуватості та вищою якістю.

Автори роботи [17] пропонують заміну хрому (III) на алюміній (IV) при додублюванні велюру та нубуку. Наводяться способи додублювання велюру з козлини та нубуку з опойка солями Al (III) у присутності мурашиної кислоти та бікарбонату натрію за температури 60 °С у кислому середовищі. Однак обмежене застосування сполук алюмінію для оброблення видубленого солями хрому напівфабрикату пов'язане з низькою їх стійкістю у робочих розчинах та ускладненнями, які виникають при емульсійному жируванні шкіряного напівфабрикату. Структурні дослідження наповненого шкіряного напівфабрикату кремнійорганічними сполуками [18] комбінацією органосилікону і сполук хрому (III) показали, що при збільшенні концентрації органосилікону в напівфабрикаті підвищується однорідність його пористої структури зі збільшенням пористості та термостійкості. При цьому аналогічний ефект спостерігається при зменшенні вмісту сполук хрому (III) в наповнювальній композиції. Автори вважають, що жорстка і стабільна трьохмірна структура SiO_2, що утворена в колагенових волокнах, забезпечує підвищення гідротермічної стійкості наповненого напівфабрикату. Композиція на основі кремнезему з додаванням сполук хрому (III) [19] дозволяє зменшити залишковий вміст хрому в стічних водах з 70 до 90 % та знизити хімічне і біологічне споживання кисню. Отримані шкіри характеризуються пластичністю, шовковистою мережівкою та рівномірним ворсом після шліфування.

Отже, в технологіях додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення при виготовленні світлих кольорів шкір використовуються композиції, що включають синтетичні полімери, сполуки кремнію та алюмосилікати. Слід відзначити суттєвий недолік композицій, що включають сполуки хрому, щодо їх екологічної безпеки при використанні.

Постановка завдання

Метою роботи є розробка технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

хромового дублення з використанням нанокремнезему при виготовленні шкір світлих кольорів. При цьому завданнями роботи є:

– аналіз технологій додублювання-наповнювання хромового напівфабрикату з використанням рослинних, синтетичних, низькомолекулярних і високомолекулярних реагентів;

– порівняльний аналіз технологій додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення;

– визначення хімічного складу, фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей шкір світлих кольорів.

Матеріали і методи дослідження

В роботі використано зразки напівфабрикату хромового дублення виростка після його стругання на товщину 1,4 мм розміром 20×100 мм. За кожним варіантом технології оброблялось 20 зразків, отриманих за методом асиметричної бахтарми [20] з чепрачної частини напівфабрикату.

Для додублювання-наповнювання використано ряд хімічних реагентів:

– пірогенний аеросил А-300 з розміром частинок 4–50 нм, питомою поверхнею 300 $м^2/г$ та масовою часткою оксиду кремнію (II) не менше 99,9 % виробництва Калушського хіміко-металургійного комбінату (Україна);

– акриловий полімер аніонного характеру retanal RCN-40 хімічної компанії «Cromogenia-Units, S.A.» (Іспанія) з pH 6.8, сухим залишком 39.8 % і в'язкістю $12·10^3$ сПз.;

– екстракт квебраховий натуральний з вмістом танідів 80,5 % маси сухої речовини, доброякісність 89,3 % (Китай);

– жирувальний матеріал Trupol RA як суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу з вмістом активної речовини 70 %, pH 10 % емульсії 7,5 виробництва фірми Trumpler (Німеччина);

– алюмо-калієвий галун $KAl(SO_4)·12H_2O$.

Хімічні та фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного напівфабрикату визначали за методиками [20, 21]. Фізико-механічні дослідження виконані на розривній машині марки РМ-250м при швидкості деформування 90 $мм·хв^{-1}$. Для встановлення пористості зразків напівфабрикату використано гас. Жорсткість матеріалу визначали на приладі ПЖУ-12м. Точність визначення фізико-хімічних показників напівфабрикату складала 5–7 %.

Результати та їх обговорення

Процес додублювання шкіряного напівфабрикату проводився після його повної нейтралізації сумішшю форміату і бікарбонату натрію [22] за температури 30–32 °С з наступним промиванням протягом 10 хв. Технологічний склад наповнювальних композицій за варіантами 1–5 наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад технологічних оброблень шкіряного напівфабрикату

Інгредієнт складу	Варіант технології				
	1	2	3	4	5
	Витрата інгредієнту, % маси напівфабрикату				
Аеросил А-300	0	1,0	1,5	2,0	3,0
Trupol RA	–	0,5	0,75	1,0	1,5
Retanal RCN-40	6	3	–	6	–
Екстракт квебрахо	–	4	7	–	–
Trupol RA	7	6,5	5,25	6,0	5,5
Галун алюмінієво-калієвий	4	4	4	4	4

Як видно з табл. 1, витрата аеросилу А-300 у варіанті 4 була в три рази більшою порівняно з варіантом 2. Слід відзначити, що аналіз хімічного складу кремнезему і рослинних дубителів за їх функціональними групами може свідчити про ефективність заміни зафарбованих танідів високодисперсним алюмосилікатним мінералом. При цьому максимальна витрата акрилової дисперсії була у варіанті 4, екстракту квебрахо – 3, а витрата жирувального реагенту в усіх варіантах складала 7 % маси напівфабрикату, з яких 50 % додавали до робочого розчину разом з аеросилом А-300.

Процес додублювання-наповнювання напівфабрикату проводився при рідинному коефіцієнті 2, температурі 30–32 °С, pH середовища 5,8–6,0 та постійному перемішуванні компонентів в об'ємі 1 $дм^3$ зі швидкістю обертання 16–18 $хв.^{-1}$ Після оброблення напівфабрикату аеросил-жирувальною сумішшю протягом 15 хв у робочий розчин дозували акрилову емульсію чи екстракт квебрахо і продовжували оброблення ще 30–40 хв, потім додавали жирувальний інгредієнт, а ще через 30 хв. – алюмо-калієвий галун. Через 20 хв відпрацьований розчин зливали і отриманий напівфабрикат промивали при 20–22 °С протягом 10 хв. Процес додублювання-наповнювання завершувався при pH середовища 4,4.

Отже тривалість процесу додублювання-наповнювання напівфабрикату залежно від варіанту оброблення тривала від 1 год 15 хв до 2,0 год. Отриманий напівфабрикат підлягав сушильно-зволожувальним процесам і операціям. Перед випробуваннями отримані зразки напівфабрикату кондиціонували в ексикаторі протягом доби за нормальних умов.

Результати хімічного аналізу зразків наповненого напівфабрикату (табл. 2) свідчать про кореляцію складу наповненого напівфабрикату з витратою хімічних інгредієнтів. При цьому вміст голинної речовини (ГР) в наповненому напівфабрикаті зменшується зі збільшенням вмісту інгредієнтів наповнювальної композиції і досягає мінімального значення у четвертому варіанті технології. Одночасно спостерігається зменшення співвідношення жирувальних реагентів і високодисперсного оксиду кремнію зі збільшенням його вмісту в напівфабрикаті, що може свідчити про зниження ступеня наповнення.

Таблиця 2

Хімічний склад шкіряного напівфабрикату

Показник	Варіант технології				
	1	2	3	4	5
Масова частка, %: вологи	12,8	13,0	13,1	12,6	12,7
– голинної речовини	74,7	72,0	74,6	69,9	72,2
– золи	5,6	7,2	6,9	8,7	10,5
– оксиду хрому (III)	4,1	3,9	3,8	3,6	3,3
– оксид кремнію	–	1,4	1,9	2,8	3,9
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	9,1	8,9	8,1	9,8	11,0
– полімерні сполуки	7,3	3,4	–	6,9	–
– зв’язані дубильні речовини	–	8,4	11,9	–	–

Примітка. Інгредієнти шкіри наведені в розрахунку на абсолютно суху масу зразків

За фізико-хімічними властивостями зразки напівфабрикату (табл. 3), отримані за технологічним варіантом 4, досягають максимальних значень. При цьому уявна питома маса відповідно має мінімальне значення. Слід відзначити, що отримані шкіри можна віднести до світлих кольорів.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного напівфабрикату

Показник	Варіант технології				
	1	2	3	4	5
Температура зварювання напівфабрикату, °С	115,0	114,0	115,0	114,0	113,0
Товщина шкіри, мм	1,54	1,58	1,47	1,62	1,50
Уявна питома маса, кг/м^3	0,643	0,648	0,659	0,638	0,649
Об’ємний вихід шкіри[1], см^3/100 г ГР	239,0	246,5	234,0	256,5	244,5
Пористість зразків, %	56,5	57,0	56,0	59,0	57,0

Примітка. [1]Для розрахунку використано ГР і уявну питому масу зразків після їх кондиціювання

Як свідчать дослідження фізико-механічних властивостей наповненого шкіряного напівфабрикату (табл. 4) при введенні аеросилу А-300 в склад наповнювальної композиції до 2 % спостерігається збільшення відносного видовження при 10 МПа до 32 %. При цьому показник жорсткості знижується на 28 %, а межа міцності лицьового шару наближається до міцності шкіри. При витраті аеросилу А-300 3 % маси напівфабрикату (варіант 5) спостерігається деяке зниження міцності лицьового шару, відносного видовження при 10 МПа і зростання жорсткості.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості наповненого шкіряного матеріалу

Показник	Варіант технології				
	1	2	3	4	5
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,9	21,5	20,2	22,7	21,0
Межа міцності лицьового шару, МПа	22,9	20,3	17,0	22,0	18,7
Відносне видовження при навантаженні 10 МПа, %	29,0	31,0	29,0	32,0	27,0
Відносне видовження при розриві, %	59,0	54,0	58,0	62,5	60,0
Жорсткість шкіри, сН	32,0	27,0	31,0	25,0	29,0

Отже, за комплексом фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей отриманий шкіряний матеріал при витраті аеросилу 2 % маси напівфабрикату, акрилової дисперсії 6 % і жирувальних речовин 7 % за технологією 4, завдяки відсутності танідів у розробленій технології, незважаючи на наявність в складі напівфабрикату сполук хрому, можна вважати оптимальним для формування еластичних шкір світлих кольорів.

Висновки

1. Аналіз науково-технічної літератури з технологій додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення з сировини великої рогатої худоби свідчить про актуальність виключення з післядубильних процесів дубильних сполук хрому при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів світлих кольорів.

2. Реалізовані технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату характеризуються відсутністю сполук хрому завдяки використанню нанокремнезему і акрилової дисперсії відповідно з

витратою до 3 і 6 % маси напівфабрикату при суттєвій економії рослинних дубителів в технологічному процесі.

3. Встановлено вплив хімічного складу наповнювальної композиції на комплекс фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей сформованого шкіряного напівфабрикату в післядубильних процесах. Розроблена технологія додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення забезпечує формування еластичних шкір з сировини великої рогатої худоби з високим об'ємним виходом – 256 $см^3$/100 г голинної речовини та підвищеною еластичністю при одновісній деформації й зниженою жорсткістю. Отримані зразки шкіри відповідають вимогам ДСТУ 3115-95 на шкіряні матеріали для швейних виробів та системі управління якістю за міждержавним стандартам «ISO 9001:2008». Дана технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення може бути рекомендована для виготовлення еластичних шкір світлих кольорів і впровадження у промислове виробництво.

Літератури

1. Cai S. Inverse chrome tanning technology based on wet white tanned by Al-Zr complex tanning agent / S. Cai, Y. Zeng, W. Zhang, Y. N. Wang, B. Shi // JALCA. – 2015. − Vol. 110. – P. 114−120.

2. Охмат О. А. Суміщення процесів фарбування, додублювання та нейтралізації при виробництві шкір для верху взуття хромцирконієвого методу дублення / О. А. Охмат, Г. В. Цеменко // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 47–50.

3. Wet white leather: A new combination tanning system / N. N. Fathima, T. Prem Kumar, D. Ravi Kumar, J. Raghava Rao, B. Unni Nair // JALCA. – 2006. – Vol. 101. – № 2. – P. 58–65.

4. Nano-SiO_2 oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather // L. Yan, Z. Luo, H. Fan, Y. Liu, H. Li, B. Peng, B. Shi // JALCA. – 2008. − Vol. 92. – № 6. – P. 252−257.

5. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-qualiti bovine upper leather / A. D`Aquino, N. Barbani, G. D`Elia et al. // SLTC. – 2013. – Vol. 1. – N 1. – P. 9–15.

6. Виницкий В. Д. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщение 2 / В. Д. Виницкий, О. П. Лебедев, Л. Л. Макаров-Землянский, Л. И. Гинзбург, С. В. Горбатов // Кож.-обувн. пром-сть. – 2003. – № 1. – С. 33–34.

7. Musa A. E. Henna extract: can it be an alternative retanning agen? / A. E. Musa, B. Madchan, W. Madhalulatchan, S. Sadulla, J. A. Gasmelseed // JALCA. – 2008. – Vol. 103. – N 6. – P. 188–193.

8. Gürler Karaman D. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather produgtion / D. Gürler Karaman, G. Gülümser // JTATK. – 2016. – Vol. 26. – N 1. – S. 117–124.

9. Островская А. В. Фторсодержащие аминосмолы и их применение в кожевенном производстве / А. В. Островская, А. В. Чернова, И. И. Латфулин // Вестник Казан. технол. унив. – 2010. – № 11. – С. 584–585.

10. Гилясов Е. А. Аминофуразановая смола как наполняющий и додублтвающий реагент в производстве кожи / Е. А. Гилясов, А. В. Петрова, А. В. Островская // Новые технологии и материалы лёгкой пром-сти. – Казань. – 2009. – С. 36–40.

11. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / S. N. Jaisankar, S. Gupta, Y. Lakshminarayana, J. Kanakaraj, A. B. Mandal // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2010. – Vol. 105. – P. 289–296.

12. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / S. N. Jaisankar, S. Gupta, Y. Lakshminarayana, J. Kanakaraj, A. B. Mandal // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2010. – Vol. 105. – P. 289–296.

13. Ma J. Z. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / J. Z. Ma, H. Lu // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2008. – Vol. 103, Issue 11. – P. 363–369.

14. 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, A. L. Hussein, M. M. J. Essa // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2011. – Vol. 106, Issue 9. – P. 241–248.

15. Fordzyun Yu. Level of comfort: artificial and natural shoe materials. A comprehensive assessment / Yu. Fordzyun, O. Andreyeva, L. Maistrenko // Key Engineering Materials. – 2013. – Vol. 559. – P. 25–30.

16. Бейсеуов К. Алюмохромовое дубление со сниженным расходом хрома, совмещенное с самоподщелачиванием и наполнением дермы / К. Бейсеуов, Д. Т. Ходжав, А. М. Сакиев // Изв. ВУЗов. Технол. легк. пром-сти. – 1991. – № 6. – С.118.

17. Basak N. Replaning crome bycaluminium retannage in the production of suede and nubuk lathers / N. Basak, S. Bhattacharta // World Leather. – 2000. – № 14. – P. 43–44.

18. Variation of pore structure of organosilicone-modified skin collagen matrix / Y. Li, B. Wang, Z. Li, L. Li // JAPS. – 2017. − Vol. 134. – № 19. – 44831 (P. 1 of 10).

19. Fathima N. N. Augmentation of garment sheepskin type properties in goatskins: Role of chromium-silica tanning agent / N. N. Fathima, J. R. Rao, B. U. Nair // JSLTC. – 2003. – Vol. 87. – 227–232.

20. Данилкович А. Г. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. Лаб. практикум : учеб. пособие / Данилкович А. Г., Чурсін В. И. – М. : НИЦ Инфра-М, 2016. – 176 с.

21. Хренников Н. С. Химико-технологический контролшь в кожевенном производстве / Н. С. Хренников, Н. А. Крысанова. – М. : Изд-во «Лёгкая индустрия», 1967. – 337 с.

22. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.

References

1. Inverse chrome tanning technology based on wet white tanned by Al-Zr complex tanning agent / S. Cai, Y. Zeng, W. Zhang, Y. N. Wang, B. Shi // JALCA. – 2015. − Vol. 110. – P. 114−120.

2. Okhmat A. A. Sovmeshcheniye protsessov okrashivaniya, dodublyuvannya i neytralizatsii pri proizvodstve kozh dlya verkha obuvi khromtsirkoniyevogo metoda dubleniya / A. A. Okhmat, G. V. Tsemenko // Vestnik GALPU. - 2000. - № 3. - S. 47-50.

3. Wet white leather: A new combination tanning system / N. N. Fathima, T. Prem Kumar, D. Ravi Kumar, J. Raghava Rao, B. Unni Nair // JALCA. – 2006. – Vol. 101. – № 2. – P. 58–65.

4. Nano-SiO_2 oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather // L. Yan, Z. Luo, H. Fan, Y. Liu, H. Li, B. Peng, B. Shi // JALCA. – 2008. − Vol. 92. – № 6. – P. 252−257.

5. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-qualiti bovine upper leather / A. D`Aquino, N. Barbani, G. D`Elia et al. // SLTC. – 2013. – Vol. 1. – N 1. – P. 9–15.

6. Napolneniye i dodublivaniye khromovykh kozh polimera novogo pokoleniya. Soobshcheniye 2 / V. D. Vinitskiy, A. P. Lebedev, L. L. Makarov-Zemlyanskiy, L. I. Ginzburg, S. V. Gorbatov // Kozh.-obuvnaya. prom-st'. - 2003. - № 1. - S. 33-34.

7. Henna extract: can it be an alternative retanning agen? / A. E. Musa, B. Madchan, W. Madhalulatchan, S. Sadulla, J. A. Gasmelseed // JALCA. – 2008. – Vol. 103/ – N 6. – P. 188–193.

8. Gürler Karaman D. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather produgtion / D. Gürler Karaman, G. Gülümser // JTATK. – 2016. – Vol. 26. – N 1. – S. 117–124.

9. Ostrovskaya A. V. Ftorsoderzhashchiye aminosmoly i ikh primeneniye v kozhevenno proizvodstve / A. V. Ostrovskaya, A. V. Chernova, I. I. Latfulin // Vestnik Kazan. tekhnol. univ. - 2010. - № 11. - S. 584-585.

10. Gilyasov Ye. A. Aminofurazanovaya smola kak napolnyayushchiy i dodubltvayushchiy reagent v proizvodstve kozhi / Ye. A. Gilyasov, A. Petrova, A. V. Ostrovskaya // Novyye tekhnologii i materialy logkoy prom-sti. - Kazan'. - 2009. - S. 36-40.

11. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / S. N. Jaisankar, S. Gupta, Y. Lakshminarayana, J. Kanakaraj, A. B. Mandal // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2010. – Vol. 105. – P. 289–296.

12. Water-based anionic sulfonated melamine formaldehyde condensate oligomer as retanning agent for leather processing / S. N. Jaisankar, S. Gupta, Y. Lakshminarayana, J. Kanakaraj, A. B. Mandal // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2010. – Vol. 105. – P. 289–296.

13. Ma J. Z. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers / J. Z. Ma, H. Lu // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2008. – Vol. 103, Issue 11. – P. 363–369.

14. 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, A. L. Hussein, M. M. J. Essa // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2011. – Vol. 106, Issue 9. – P. 241–248.

15. Fordzyun Yu. Level of comfort: artificial and natural shoe materials. A comprehensive assessment / Yu. Fordzyun, O. Andreyeva, L. Maistrenko // Key Engineering Materials. – 2013. – Vol. 559. – P. 25–30.

16. Beyseuov K. Alyumokhromovoye dubleniye so snizhennym raskhodom khroma, sovmeshchennoye s samopodshchelachivaniyem i napolneniyem dermy / K Beyseuov, D. T. Khodzhava, A. M. Sakiyev // Izv. VUZov. Tekhnol. legk. prom-sti. - 1991. - № 6. - S.118.

17. Basak N. Replaning crome bycaluminium retannage in the production of suede and nubuk lathers / N. Basak, S. Bhattacharta // World Leather. – 2000. – № 14. – P. 43–44.

18. Variation of pore structure of organosilicone-modified skin collagen matrix / Y. Li, B. Wang, Z. Li, L. Li // JAPS. – 2017. − Vol. 134. – № 19. – 44831 (P. 1 of 10).

19. Fathima N. N. Augmentation of garment sheepskin type properties in goatskins: Role of chromium-silica tanning agent / N. N. Fathima, J. R. Rao, B. U. Nair // JSLTC. – 2003. – Vol. 87. 227–232.

20. Danilkovich A. G. Analiticheskiy kontrol' v proizvodstve kozhi i mekha. Lab. praktikum: ucheb. posobiye / Danilkovich A. G., Chursin V. I. - M.: NITS Infra-M, 2016. - 176 s.

21. Khrennikov N. S. Khimiko-tekhnologicheskiy kontrolsh' v kozhevenno proizvodstve / N. S. Khrennikov, N. A. Krysanova. - M.: Izd-vo «Logkaya industriya», 1967. - 337 s.

22. Danilkovich A. G. Tekhnologiya i materialy proizvodstva kozhi / Danilkovich A. G., Mokrousova O. G., Okhmat A. A .; pod red. A. G. Danilkovich. - M.: Feniks, 2009. - 580 s.

Рецензія/Peer review : 18.05.2018 р. Надрукована/Printed :11.07.2018 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Злотенко Б. М.