

О. А. АНДРЕЄВА, Н. В. ПЕРВАЯ, І. І. ЛОШКАРЬОВА, Н. О. ЧУМАКОВА
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ, ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРИ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАПОВНЮВАННЯ-ДОДУБЛЮВАННЯ ШКІРИ

У роботі наведено результати дослідження властивостей, особливостей структури і технологічних можливостей нових промислових полімерних матеріалів у вигляді меламінформальдегідного синтану (продукт Syntan LF187) та поліакрилатного синтану (продукт Syntan RS3). При визначенні впливу виду та витрати матеріалів на перебіг процесу наповнювання-додублювання та показники якості шкіри хромового дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби встановлено, що за органолептичною оцінкою та показником узагальненої цільової функції, який характеризує сукупність властивостей шкіри, більш доцільним є використання поліакрилатного продукту Syntan RS3 при витраті 2,0 % від маси струганого напівфабрикату.

Ключові слова: полімерні матеріали, шкіра, наповнювання-додублювання, структура, властивості.

O. ANDREYEVA, N. PERVAIA, I. LOSHKAREVA, N. CHUMAKOVA
Kyiv National University of Technologies and Design

RESEARCH OF PROPERTIES, STRUCTURAL FEATURES AND TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES OF NEW POLYMERIC MATERIALS FOR FILLING-RETANNING OF LEATHER

The paper presents the results of research of two new industrial polymer materials in the form of the Syntan RS3L product and the Syntan F187 product. It has been experimentally established that these materials differ in appearance, structure, and physicochemical properties. So, the first product is a solution of polyacrylates and is well compatible with water, while the second product is a synthetic composition of melamine-formaldehyde resins and inorganic compounds based on aluminium, iron, potassium, sulfur, silicon in the form of a powder, which is partially soluble in water. Using the method of infrared spectroscopy, the features of the structure of polymeric materials are determined – the presence of various groups and bonds, which indicates the polyfunctional nature of both reagents. It was found that after treatment of a chrome tanned collagen preparation with Syntan LF187, the optical density in the IR spectrum of collagen changes to the greatest extent at a frequency of 876-873 cm^{-1} , which corresponds to stretching vibrations of O-O groups of peroxides in the protein structure. When exposed to the Syntan RS3 product, significant changes are observed in the frequency range 1240-1235 cm^{-1} , which corresponds to the stretching and deformation vibrations of the nitrogen-containing Amide II groups, amines and OH groups of alcohols. When studying the technological capabilities of polymeric materials as reagents for filling and retanning chrome tanned leather for shoe uppers from cattle raw materials, it was found that, according to the organoleptic assessment and the indicator of the generalized objective function, the best were leather samples processed with 2.0 % of the Syntan RS3 product. The results obtained can be explained by the peculiarities of the distribution and interaction of materials in the structure of the dermis, the essence of which is the formation of strong and at the same time flexible bonds, which has a positive effect on the formation of the structure and quality indicators of leather. To confirm the obtained data, it is planned to conduct semi-production tests. It is expected that the quality of the finished product will improve, and the existing vegetable and synthetic tanning agents will be replaced with a modern, more efficient and environmentally friendly polymer material.

Keywords: polymeric materials, leather, filling-retanning, structure, properties.

Постановка проблеми

Формування структури та властивостей натуральної шкіри відбувається по-різному на різних стадіях її виробництва. Особливо важливе значення для якості готової продукції має рідинне оздоблення, до якого належать фарбувально-жирувальні процеси та операції, призначені для додаткового після дублення формування структури дерми, надання їй необхідних споживчих властивостей та зовнішнього вигляду.

Для процесів додублювання та наповнювання шкір можна використовувати хімічні матеріали різної природи та походження, проте, з теорії та практики шкіряного виробництва відомо, що для досягнення необхідного технологічного ефекту велике значення має не лише спосіб або прийом оброблення, а й обґрунтований вибір матеріалів [1–3].

У наш час хімічна промисловість випускає матеріали для оброблення шкіри у широкому асортименті, але при надходженні на галузеві підприємства реальний ефект від застосування цих матеріалів не завжди співпадає з очікуваним та зазначеним у рекламних матеріалах фірм-виробників. Тому наявність конкретної інформації про екологічну безпечність, фізико-хімічні властивості, особливості структури та поведінку застосовуваних у технологічному процесі реагентів сприятиме обґрунтованому їх вибору при удосконаленні діючих або розробленні інноваційних технологій виробництва натуральної шкіри.

Аналіз останніх джерел

Моніторинг сучасних розробок в галузі рідинного оздоблення виявив, що до перспективних агентів для додублювання-наповнювання можна віднести полімерні сполуки, синтани з низьким вмістом формальдегіду, а також продукти модифікації промислових відходів [1]. У роботі [2] наведено дані з оцінювання структури та фізико-хімічних властивостей двох нових додублюючих засобів – Retanal RCN 40 на основі аніонного акрилового полімеру, Retanal LMV 100 на основі меламіну, а також синтану-нейтралізатора Politan BN на основі ароматичних сполук. За результатами ІЧ-спектроскопічного дослідження вказаних матеріалів та обробленого ними хромованого препарату колагену встановлено особливості взаємодії у системі «колаген-хімічний матеріал», які полягають в утворенні специфічних

зв'язків між цими матеріалами та азотовмісними, гідроксильними, пероксидними групами колагену. Одержана інформація стала підґрунтям для створення ресурсоощадної, екологічно орієнтованої технології виробництва шкіри хромового дублення з козлини для верху взуття для людей похилого віку [3].

Традиційно натуральна шкіра вважається найкращим матеріалом для взуття завдяки високим гігієнічним властивостям, які, у свою чергу, обумовлені капілярно-пористою структурою та гідрофільною природою колагену дерми, що змінюються в процесі шкіряного виробництва, у тому числі під час наповнювання-додублювання. У зв'язку з цим у роботі [4] розглянуто вплив співвідношення складових наповнювальних композицій на властивості шкіри для низу взуття. До складу композицій включили полімери – крохмальфосфат і поліакриламід, а також серицин – відхід шовкомотальних фабрик. На підставі визначення впливу концентрації та природи полімерів на властивості шкіри, наповненої полімерними композиціями, встановили, що застосування останніх суттєво прискорює технологічний процес й позитивно впливає на показники міцності, вологостійкості та довговічності.

Одними з найбільш поширених та досліджуваних у світі матеріалів є поліуретани, які можуть бути синтезовані з діізоціанатів, поліолів, подовжувачів ланцюга та зшиваючих агентів, що дозволяє отримувати широкий спектр спеціально підібраних матеріалів. Величезна кількість доступних функціональних поліуретанів відкриває безмежні можливості для розроблення сучасних шкіряних матеріалів та виробів. Для прикладу, водорозчинний додублюючий поліуретановий агент WPU є одним з екологічно чистих хімічних речовин у шкіряній промисловості. Карбоксильні групи забезпечують відмінну розчинність, а їх координація з тривалентним хромом іммобілізує полімерні ланцюги колагену, через що колагенові волокна добре диспергуються [5]. Порівняно з іншими хімічними речовинами для оброблення шкіри цей агент володіє кращою флуоресцентною стабільністю, завдяки чому на виготовленій шкірі чітко виявляється ефект флуоресценції [6]. При синтезі додублюючого агента CAGAPU у якості подовжувача ланцюга автори [7] використали хромотропову кислоту (CA). Завдяки наявності двох нафталінових кілець мономеру CA здатні реагувати з вільним формальдегідом, внаслідок чого додублювання CAGAPU сприяє зниженню вмісту вільного формальдегіду у шкірі.

Основною метою дослідження [8] було шляхом емульсійної полімеризації отримати нанокompозити на основі акрилового полімеру та недорогої глини з подальшим використанням їх у якості наповнювача для шкіри. Аналіз розміру частинок і дзета-потенціалу показав, що електростатично стабільними є нанокompозити з розміром частинок від 62 до 295 нм. Ефективність наповнювальної дії нанокompозитів з різним масовим співвідношенням глини та полімеру визначали за органолептичним оцінюванням та фізико-механічними властивостями шкіри. Експериментально було встановлено, що шорсткість поверхні та механічна міцність шкіри збільшуються зі збільшенням концентрації глини. Дослідні шкіри, оброблені нанокompозитом з додаванням 5 мас. % глини, мали гладку лицьову поверхню, більш високу міцність на розрив ($28 \pm 0,5$ Н/мм²) у порівнянні з контролем ($26 \pm 0,5$ Н/мм²), а також такі покращені властивості як товщина, наповненість пол та м'якість. Отже, приготування та застосування нанокompозитів типу «полімер-глина» відкриває шлях до екологічно безпечного підходу до створення наповнювача для шкіри, який є рентабельним, широко доступним та екологічно чистим.

Таким чином, аналіз останніх розробок свідчить про те, що ефективне використання хімічних матеріалів для наповнювання-додублювання шкіри можливе лише за умови чіткого уявлення про структуру, властивості і технологічну придатність цих матеріалів.

Метою роботи є визначення фізико-хімічних властивостей, структурних особливостей і технологічних можливостей нових полімерних матеріалів – меламінформальдегідного продукту Syntan LF187 та поліакрилатного продукту Syntan RS3 для подальшого удосконалення процесів наповнювання-додублювання, підвищення якості шкіри хромового дублення для верху взуття.

Для реалізації поставленої мети застосували поширені у шкіряно-хутровому виробництві фізико-хімічні та сучасні методи аналізу (ІЧ-спектроскопічний, математична статистика) [9–12].

Виклад основного матеріалу

У роботі досліджувались два нові полімерні матеріали промислового походження:

- продукт Syntan RS3 – розчин поліакрилатів для наповнювання-додублювання всіх видів шкіри;
- продукт Syntan LF187 – синтетична композиція на основі меламінформальдегідних смол та неорганічних сполук на основі алюмінію, заліза, калію, сірки, кремнію; фірмою-виробником розглядається як реагент для наповнювання-додублювання більш пухких ділянок всіх видів шкіри.

Структурні особливості вказаних матеріалів визначали за методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження виконували на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник BRUCER, Німеччина) з використанням призми броміду калію. Одержані спектрограми пропускання в діапазоні $400\text{--}4000$ см⁻¹ обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [9,10]. Інтерпретацію характерних частот виконували за допомогою наведеної у літературі інформації [11], в результаті чого виявили наявність у структурі полімерних матеріалів різноманітних угруповань та зв'язків:

а) поліакрилатний продукт Syntan RS3:

- внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки (3390 см⁻¹);
- гідроксильні ОН-групи спиртів (3390 см⁻¹);
- алкани та алкільні фрагменти (частота $3390, 2930, 1453, 1324, 852, 787$ см⁻¹);
- алкіни (2244 см⁻¹);

- -COOH, -COO⁻, -OH та -C-O- групи карбонових кислот (1571, 1408 см⁻¹);
- ненасичені зв'язки (1669, 852, 787 см⁻¹),
- б) меламіновмісний продукт Syntan LF187:
 - фрагменти -C-O- та гідроксильні OH-групи спиртів (3367, 1044 см⁻¹);
 - ненасичені зв'язки (1669 см⁻¹);
 - вуглеводневі фрагменти (частота 2953, 1362 см⁻¹);
 - внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки (3367 см⁻¹);
 - групи C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук (1669 см⁻¹);
 - азотовмісні групи NH, CN первинних, вторинних і третинних амінів (1620, 1189, 681 см⁻¹);
 - триазинові (1561, 1461, 814 см⁻¹) та бензольні (770, 681 см⁻¹) кільця,

що вказує на поліфункціональну природу обох полімерних матеріалів.

Експериментально встановлено, що особливості хімічної природи цих матеріалів позначаються на їх фізико-хімічних властивостях (табл. 1):

- так, поліакрилатний продукт Syntan RS3 добре розчиняється у воді, у той час як меламінформальдегідний продукт Syntan LF187 у воді розчиняється частково;
- вміст сухого залишку у продукті Syntan LF187 становить 90,85 %, що у 2,5 рази більше вмісту сухого залишку у продукті Syntan RS3 (36,41 %);
- співвідношення водорозчинних до нерозчинних речовин у Syntan RS3 становить 22,3 :1, а у Syntan LF187 - 3,0 :1, що можна пояснити наявністю мінеральних складових у вигляді алюмінію, заліза, калію, сірки, кремнію, на відміну від продукту, синтезованого на базі органічної акрилової кислоти.

Таблиця 1

Показники досліджуваних полімерних матеріалів

Показник/характеристика	Syntan RS3	Syntan LF187
Візуальна оцінка	В'язка прозора безбарвна рідина	Білуватий порошок
Розчинність у воді	Добра	Часткова
Сухий залишок, %	36,41	90,85
Водорозчинні речовини, %	34,85	68,08
Нерозчинні речовини, %	1,56	22,77
Густина при 20 °С, г/см ³	1,2	–
Насипна щільність, кг/м ³	–	450
В'язкість динамічна при 50 °С, спз	760	–
pH 5-відсоткового розчину при 20 °С	7,2	6,9

Для визначення характеру взаємодії у системі «колаген-полімерний матеріал» проаналізували ІЧ-спектри хромованого препарату колагену, обробленого цими матеріалами. Було встановлено, що після оброблення хромованого препарату колагену меламіноформальдегідним продуктом Syntan LF187 оптична густина в ІЧ-спектрі колагену найбільшим чином змінюється в області частот 876–873 см⁻¹, яким відповідають валентні коливання груп О-О пероксидів. При дії поліакрилатного продукту Syntan RS3 суттєві зміни спостерігаються в діапазоні частот 1240–1235 см⁻¹, яким відповідають валентні та деформаційні коливання азотовмісних груп Амідів II, амінів та OH-груп спиртів. Тобто можна казати про хімічну взаємодію досліджуваних полімерних матеріалів з колагеном.

Технологічні можливості полімерних матеріалів з'ясували шляхом їх використання на стадії рідинного оздоблення струганого двоєного напівфабрикату Wet-blue, одержаного за типовою методикою виробництва шкір хромового дублення для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (ялівки середньої) [12]. При цьому дотримувалися такої послідовності оброблення: промивання – нейтралізація – промивання – жирування – додублювання-наповнювання – промивання. Групи комплектували за методом асиметричної бахроми [9] по три зразки у кожній групі. Умови процесу додублювання-наповнювання наведено у табл. 2, з якої видно, що дослідні групи 1–4 обробляли полімерними матеріалами при витраті 2,0 та 4,0 %, а контрольну групу 5к – танідами квебрахо при витраті 4,0 % від маси струганого напівфабрикату.

Таблиця 2

Умови додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату*

Вид матеріалу	Витрата матеріалу, %				
	група 1	група 2	група 3	група 4	група 5к
Syntan RS3	2,0	–	4,0	–	–
Syntan LF187	–	2,0	–	4,0	–
Таніди квебрахо	–	–	–	–	4,0

Примітка: * рідинний коефіцієнт 2,0, температура 35–40 °С, тривалість оброблення 1,5 год.

Під час оброблення дослідних груп ніяких труднощів не виникало, зразки одержаної шкіри були м'якими та наповненими (особливо груп 1 та 4), мали чисту, гладку лицьову поверхню. Показники хімічного аналізу відповідали вимогам нормативно-технічної документації НТД (табл. 3). Дещо підвищений вміст

мінеральних речовин у групі 3 можна пояснити більш високою (4,0 %) витратою та хімічною природою продукту Syntan LF187, якому притаманна наявність великої кількості мінеральних складових.

Таблиця 3

Показники готової шкіри

Показник	Значення					
	група 1	група 2	група 3	група 4	група 5к	НТД*
Масова частка, %:						
– волога	15,1	15,7	15,4	15,7	15,1	10,0-16,0
– мінеральні речовини**	5,7	5,3	6,1	5,4	5,7	–
– оксид хрому**	4,5	4,5	4,5	4,3	4,5	He < 4,3
– речовини, що екстрагуються органічними розчинниками**	4,4	4,5	5,2	4,2	4,8	3,7–10,0
pH хлоркалієвої витяжки	3,9	4,1	4,0	4,2	3,8	–
Межа міцності при розтягуванні σ_p , 10 МПа	1,39	1,14	0,81	0,93	1,13	He < 1,5
Напруження при появі тріщин лицьового шару σ_t , 10 МПа	1,33	1,11	0,79	0,88	1,08	He < 1,3
Відносне видовження при напруженні 10 МПа L_{10} , %	47,5	59,5	59,9	40,0	40,0	He < 20–40
Час всмоктування краплі води HF, хв	56,0	55,5	48,7	49,45	57,6	–
Вихід по товщині ΔT , %	100,8	94,3	105,5	93,5	99,6	–
Узагальнена цільова функція U_{zag} , r	0,050	0,056	0,066	0,078	0,073	–

Примітка: * ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови»; ** на абсолютно суху речовину.

При аналізі результатів фізико-механічних випробувань виявлено (табл. 3), що наповнювання-додублювання задіяними у роботі матеріалами неоднозначно впливає на показники шкіри:

– найбільш високі показники міцності шкіри в цілому ($\sigma_p = 1,39 \cdot 10$ МПа) та її лицьового шару ($\sigma_t = 1,33 \cdot 10$ МПа) виявлено при використанні 2,0 % продукту Syntan RS3 (група 1); найменше – при обробленні шкіри 4,0 % продуктом Syntan LF187 ($\sigma_p = 0,81 \cdot 10$ МПа, $\sigma_t = 0,79 \cdot 10$ МПа; група 3);

– найбільше відносне видовження при напруженні 10 МПа (59,9 %) мають зразки групи 3 при використанні 4,0 % продукту Syntan LF187; найменше (40,0 %) – у разі 4,0 % продукту Syntan RS3 і 4,0 % танідів квебрахо (групи 4 та 5, відповідно);

– додублювання-наповнювання 4,0 % продукту Syntan LF187 (група 4) найбільшим чином сприяє виходу шкір по товщині (105,5 %), порівняно з танідами квебрахо наповнювальна здатність продукту Syntan RS3 вище при меншій його витраті (2,0 %, група 1);

– оброблення танідами квебрахо покращує водовідштовхувальні властивості;

– в цілому, за результатами органолептичного оцінювання та показником узагальненої цільової функції [13] (U_{zag} , $r = 0,050$) кращими виявилися зразки групи 1, оброблення яких проводили 2,0 % продукту Syntan RS3.

Невисокі показники міцності зразків всіх груп можна пояснити, скоріш за все, низькою якістю вихідної шкіряної сировини, а підвищені показники відносного видовження при напруженні 10 МПа – особливостями операцій заключного оздоблення у лабораторних умовах.

Щодо екологічного імперативу технології наповнювання-додублювання з використанням нових полімерних матеріалів слід зазначити наступне. У порівнянні з багатьма іншими рослинними та синтетичними дубителями одними з найкращих матеріалів для наповнювання-додублювання шкіри вважаються таніди квебрахо – матеріал біогенного походження, природні ресурси якого вельми обмежені. Проведені дослідження є початковою стадією оцінювання властивостей і технологічних можливостей задіяних у роботі полімерних матеріалів. Це матеріали нового покоління, отже, вже при їх створенні фірма-виробник намагалася зробити їх менш екологічно шкідливими у порівнянні з відомими аналогами.

Одержані результати свідчать про більш високу наповнювальну здатність поліакрилатного продукту Syntan LF187 при витраті 2,0 % у порівнянні з танідами квебрахо та покращення багатьох показників якості шкіри у порівнянні з продуктом Syntan LF187. Беручи до уваги й те, що за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень у структурі поліакрилату не виявлено ароматичних сполук, можна казати про доцільність заміни на цей реагент не лише танідів квебрахо, а й екологічно небезпечних фенолвмісних синтанів.

Висновки

З метою розширення асортименту хімічних матеріалів, підвищення якості готової продукції при зменшенні шкідливого навантаження на довкілля досліджено два нові полімерні матеріали – продукт Syntan RS3 та продукт Syntan LF187, які фірмою-виробником задекларовані як засоби для наповнювання-додублювання всіх видів шкір. З урахуванням обмеженої інформації про ці продукти проведені за допомогою традиційних та більш сучасних методів аналізу дослідження мали комплексний характер, оскільки охоплювали широке коло питань – від визначення особливостей структури та фізико-хімічних властивостей до виявлення більш-менш прийнятних умов практичного застосування досліджуваних реагентів.

Експериментально встановили, що полімерні матеріали відрізняються за зовнішнім виглядом, структурою та фізико-хімічними властивостями. Так, якщо перший продукт є розчином поліакрилатів, який добре суміщається з водою, то другий уявляє собою синтетичну композицію меламінформальдегідних смол та неорганічних сполук на основі алюмінію, заліза, калію, сірки, кремнію і має вигляд порошку, який частково розчиняється у воді.

За допомогою ІЧ-спектроскопії визначили наявність у структурі полімерних матеріалів різних угруповань та зв'язків, що вказує на поліфункціональну природу обох реагентів. Встановили, що після оброблення хромованого препарату колагену полімерними матеріалами оптична густина в ІЧ-спектрі колагену найбільшим чином змінюється при дії продукту Syntan LF187 при частоті 876–873 cm^{-1} , якій у структурі білка відповідають валентні коливання груп О-О пероксидів. При дії на колаген продукту Syntan RS3 суттєві зміни спостерігаються в діапазоні частот 1240–1235 cm^{-1} , яким відповідають валентні та деформаційні коливання азотовмісних груп Аміду II, амінів та ОН-груп спиртів.

При вивченні технологічних можливостей полімерних матеріалів у якості реагентів для наповнювання-додублювання шкіри хромового дублення для верху взуття з сировини ВРХ встановили, що за органолептичним оцінюванням та показником узагальненої цільової функції кращими виявилися зразки шкіри, яких обробили 2,0 % продукту Syntan RS3. Одержані результати можна пояснити особливостями розподілу та взаємодії матеріалів у структурі дерми, суть яких полягає в утворенні міцних й водночас гнучких зв'язків, що позитивно відбивається на формуванні структури та показниках якості шкіри.

Для підтвердження одержаних даних у подальшому плануються напіввиробничі випробування. Очікується покращення якості готової продукції, заміна існуючих рослинних та синтетичних дубителів на сучасний, більш ефективний та екологічно безпечний полімерний матеріал.

Література

1. Первая Н. В. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкір / Н. В. Первая, О. А. Андреева, І. І. Лощкарьова // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки. – 2019. – № 5(277). – С. 126–133.
2. Первая Н. В. Дослідження нових хімічних матеріалів для рідинного оздоблення шкіри / Н. В. Первая, О. А. Андреева // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Технічні науки. – 2020. – № 1(142). – С. 71–85.
3. Первая Н. В. Развитие научных основ технологии производства натуральных шкур для взуття людей пожилого віку : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.18.18 / Н. В. Первая ; Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. – К., 2020. – 41 с.
4. Ниёзов А. К. Исследование функциональных свойств кожи для низа обуви / А. К. Ниёзов, М. Р. Амонов // Пластические массы. – 2016. – № 1-2. – С. 60–62.
5. Essomba Jean Serge. Clay/polymer nanocomposites as filler material ls for leather / Essomba Jean Serge, Jaya Prakash Alla, Placide Désiré Belibi, Ketcha Joseph Mbadcam, Nishter Nishad Fathima // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 237, 10 November. – 117837.
6. Tian S. Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture : A Review / S. Tian // Polymers. – 2020. – 12(9). – 1996.
7. Tian S. A polyurethane-based retanning agent with fluorescent effect / Tian S., Zhang P., Fan H., Chen Y., Yan J., Shi B. // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2016. – 111. – P. 148–154.
8. Wang X. An environmental polyurethane retanning agent with the function of reducing free formaldehyde in leather / Wang X., Yan Z., Liu X., Qiang T., Chen L., Guo P., Yue O. // Journal of Cleaner Production. – 2018. – 207. – P. 679–688.
9. Головтеева А. А. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха / А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин ; под ред. И. П. Страхов. – М. : Легкая индустрия, 1982. – 312 с.
10. Сучасні методи аналізу сполук і матеріалів (спектральні методи аналізу) / О. В. Москаленко, С. А. Циганков, В. О. Янченко, О. В. Суховесев. – Ніжин : Видавництво Ніжинського державного університету ім. Миколи Гоголя, 2017. – 250 с.
11. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М. : МГУ, 2012. – 95 с.
12. Справочник кожевника (Технология) / Н. А. Балберова, А. Н. Михайлов, Е. И. Шуленкова, В. А. Кутын ; под ред. Н. А. Балберовой. – М. : Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
13. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем / С. Г. Радченко. – К. : Політехніка, 2002. – 88 с.

References

1. Pervaia N. V. Suchasni trendy vdoskonalennia protsesiv ridynnoho ozdoblennia shkir / N. V. Pervaia, O. A. Andreieva, I. I. Loshkarova // Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Serii: Tekhnichni nauky. – 2019. – № 5(277). – S. 126–133.
2. Pervaia N. V. Doslidzhennia novykh khimichnykh materialiv dlia ridynnoho ozdoblennia shkiry / N. V. Pervaia, O. A. Andreieva // Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. Tekhnichni nauky. – 2020. – № 1(142). – S. 71–85.
3. Pervaia N. V. Rozvytok naukovykh osnov tekhnolohii vyrobnytstva naturalnykh shkir dlia vzuttia luidei pokhyloho viku : avtoref. dys. ... dokt. tekhn. nauk : 05.18.18 / N. V. Pervaia ; Kyiv. nats. un-t tekhnolohii ta dyzainu. – K., 2020. – 41 s.

4. Niyozov A. K. Issledovanie funktsionalnykh svoystv kozhi dlya niza obuvi / A. K. Niyozov, M. R. Amonov // *Plasticheskie massy*. – 2016. – № 1-2. – S. 60–62.
5. Essomba Jean Serge. Clay/polymer nanocomposites as filler material ls for leather / Essomba Jean Serge, Jaya Prakash Alla, Placide Désiré Belibi, Ketcha Joseph Mbadcam, Nishter Nishad Fathima // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 237, 10 November. – 117837.
6. Tian S. Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture : A Review / S. Tian // *Polymers*. – 2020. –12(9). – 1996.
7. Tian S. A polyurethane-based retanning agent with fluorescent effect / Tian S., Zhang P., Fan H., Chen Y., Yan J., Shi B. // *Journal of the American Leather Chemists Association*. – 2016. – 111. – R. 148–154.
8. Wang X. An environmental polyurethane retanning agent with the function of reducing free formaldehyde in leather / Wang X., Yan Z., Liu X., Qiang T., Chen L., Guo P., Yue O. // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – 207. – R. 679–688.
9. Golovteeva A. A. *Laboratornyy praktikum po himii i tehnologii kozhi i meha* / A. A. Golovteeva, D. A. Kucidi, L. B. Sankin ; pod red. I. P. Strahov. – M. : Legkaya industriya, 1982. – 312 s.
10. *Suchasni metody analizu spoluk i materialiv (spektralni metody analizu)* / O. V. Moskalenko, S. A. Tsyhankov, V. O. Yanchenko, O. V. Sukhovieiev. – Nizhyn : Vydavnytstvo Nizhynskoho derzhavnoho universytetu im. Mykoly Hoholia, 2017. – 250 s.
11. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy*. – M. : MGU, 2012. – 95 s.
12. *Spravochnik kozhevnika (Tehnologiya)* / N. A. Balberova, A. N. Mihajlov, E. I. Shulenkova, V. A. Kutin ; pod red. N. A. Balberovoj. – M. : Legprombytizdat, 1986. – 272 s.
13. Radchenko S. H. *Matematychni modeliuvannia ta optymizatsiia tekhnolohichnykh system* / S. H. Radchenko. – K. : Politekhnik, 2002. – 88 s.

О. А. АНДРЕЄВА
Н. В. ПЕРВАЯ
І. І. ЛОШКАРЬОВА
Н. О. ЧУМАКОВА

ORCID ID: 0000-0001-8374-2306
ORCID ID: 0000-0002-5086-3926

wayfarer14@ukr.net
nataliipervaia@gmail.com
innaloshkareva1998@gmail.com
chumakovanata@ukr.net

Рецензія/Peer review : 13.05.2021 р.

Надрукована/Printed :30.06.2021 р.