

Анна БОНДАРЄВА

Державний торговельно-економічний університет
<https://orcid.org/0000-0002-3241-2726>
e-mail: Aa-aa@i.ua

Олена МОКРОУСОВА

Державний торговельно-економічний університет
<https://orcid.org/0000-0003-1943-8048>
e-mail: olenamokrousova@gmail.com

ЗАСТОСУВАННЯ ГІБРИДНИХ ПІГМЕНТІВ У ФОРМУВАННІ ПОЛІМЕРНО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР

Стаття присвячена дослідженню фізико-механічних властивостей полімерних плівок в результаті застосування гібридних пігментів на основі монтморилоніту для формування полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. Запропоновано механізму структурування полімерної матриці гібридним пігментом, згідно якого високорозвинена сорбційна поверхня монтморилоніту сприяє адсорбції полімеру та стабілізує його структуру. Застосування гібридних пігментів на основі монтморилоніту забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію, сприяє отриманню шкір з високими експлуатаційними характеристиками за показниками адгезії покриття до мокрої та сухої шкіри, стійкості до мокрого тертя та до багаторазових вигинів.

Ключові слова: гібридні пігменти, монтморилоніт, покриття, оздоблення, шкіра, властивості

Anna BONDARYEVA, Olena MOKROUSOVA
State University Of Trade And Economics

THE APPLICATION OF HYBRID PIGMENTS IN THE FORMATION OF A POLYMER-MINERAL COATING FOR LEATHER FINISHING

The paper is focused to the study of the physical and mechanical properties of a polymer-mineral coating based on hybrid pigments for leather finishing. The aim of this research is to study the effect of hybrid pigments based on montmorillonite on the formation of a polymer-mineral coating for leather finishing.

Hybrid pigments obtained by complex modification of native montmorillonite with sodium carbonate and basic chromium (III) sulfate with further subsequent adsorption of anionic dyes on the cationic surface of the mineral particles were used for this research. A ready-made mixture of various structures film-formers, intended for the finishing of facial and polished leather was used as a film-former. For the leather finishing, coating paints were prepared in the form of polymer-mineral compositions by mixing hybrid pigments with a film-forming agent in the ratio, wt. part 1: 5.

In this study it was calculated that montmorillonite consumption at the level of 1.5-2.0% in terms of the mass of montmorillonite from the mass of dry polymer residue was optimal for obtaining high physical and mechanical properties of polymer films for finishing leather. A mechanism for structuring the polymer matrix with a hybrid pigment was proposed. According to this mechanism the highly developed sorption surface of montmorillonite provided adsorption of the polymer and stabilized its structure with the formation of a mixed polymer-mineral composite. It was shown that the use of montmorillonite in the composition of hybrid pigment allowed to adjust the physical and mechanical properties of the polymer-mineral composition for leather finishing, provided an increase in strength and regulated the level of elasticity of the covering film, which ensured an increase in the operational properties of the leather coating.

Keywords: hybrid pigments, montmorillonite, coating, finishing, leather, properties

Постановка проблеми

Сучасні вимоги до шкіряних виробів через щорічну зміну модних тенденції та дизайнерських рішень вимагають постійного та швидкого оновлення асортименту шкір, що забезпечується оздобленням лицьової поверхні в широкому кольоровому спектрі, формуванням багатокольорового покриття зі складними ефектами тиснення, нарізання або імітації різної текстури.

Надання необхідного кольору або відтінку лицьовій поверхні шкір є найскладнішою задачею для виробництва, оскільки кольорова гама існуючих пігментних концентратів достатньо обмежена, що обумовлено складністю їх отримання та хімічною основою. Для отримання пігментів як зв'язуючу речовину використовують казеїн, через що казеїновий пігментний концентрат має ряд недоліків, а саме, низьку агрегативну стійкість при зберіганні, невисоку покривну здатність, загниває без антисептика, характеризується вузькою гамою кольорів [1].

Інноваційні розробки гібридних пігментів на основі дисперсій монтморилоніту дозволили розширити асортимент пігментних концентратів для оздоблення шкір з високою криючою здатністю та стійкістю у часі [2]. Застосування гібридних пігментів на основі монтморилоніту розкриває широкі перспективи у створенні екологічно орієнтованих матеріалів для оздоблення шкір, отримання яких характеризується простотою отримання та стабільністю їх властивостей у часі.

Аналіз останніх досліджень

Покривне оздоблення шкір забезпечує комплекс хімічних, фізико-хімічних та механічних впливів на шкіру [3]. Покриття для оздоблення шкір повинно забезпечувати високі естетичні та експлуатаційні властивості лицьової поверхні шкір. Під експлуатаційними властивостями покриття прийнято вважати

стійкість до тертя та багаторазових згинів, адгезію, морозостійкість, світлостійкість та гігієнічні властивості шкір. Необхідний рівень стійкості покриття до зовнішніх впливів залежить від фізико-механічних властивостей полімерних плівок. При формуванні складу покривних композицій необхідно враховувати не тільки плівкоутворювальну здатність полімерної матриці, але й еластичність та міцність покривної плівки, стійкість до дії води та криючу здатність. Останнє, в основному, залежить від пігментної складової, вміст якої особливо впливає на структуру полімерного плівкоутворювача та фізико-механічні властивості покриття на його основі.

Аналіз останніх досліджень виявив, що мінеральна складова здатна впливати на зміну фізико-механічних властивостей полімерної матриці. При цьому встановлено підвищення модуля еластичності, межі міцності та зниження показника видовження полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір, виявлено ефект структурування полімеру та підвищення фізико-механічних властивостей покриття для шкіри в результаті термостатування [4].

Встановлено структуруючий вплив на акрилові та поліуретанові полімери як результат введення дисперсій монтморилоніту в натрієвій формі, що забезпечує утворення додаткових хімічних зв'язків між поверхневими гідроксильними групами мінералу та карбоксильними групами акрилату [5]. Встановлені взаємодії забезпечують зміну функціональних властивостей полімеру [6-8] та обумовлюють створення нанокompозитів для покривного оздоблення шкір. Однак зазначені композити не забезпечують зафарбовування лицьової поверхні шкіри, що все рівно потребує додавання пігментного концентрату.

Використання нанокompозитів на основі монтморилоніту змінює реологічну поведінку полімерних систем. Характерним стає домінуюча еластична поведінка та висока фізична стійкість системи «полімер-нанокompозит». Для таких складів характерний гідрофобний ефект, який забезпечується присутністю монтморилоніту в складі полімерного покриття [6-10]. Отримані нанокompозитні полімерні емульсії проявляють хорошу здатність до плівкоутворення та підвищують еластичність покриття під час оздоблення лицьової поверхні натуральних шкір для одягу [6, 7, 9, 10, 11]. Автори відмічають, що шляхом використання монтморилоніту вирішується проблема отримання стійких нанокompозитних полімер-органічно-модифікованих дисперсій монтморилоніту з латексами. Отриманий нанокompозитний латекс є агрегативно стабільним і сприяє формуванню тонкого покриття через нанорозмірні частинки мінералу [10]. Нанокompозитні латекси є електростатично стійкі та надають підвищену температурну стійкість покриттю [11].

Оскільки склад покривної композиції та особливо вміст у ній мінеральної складової впливають на властивості покривної плівки, важливим завданням є дослідження впливу багатокomпонентних гібридних пігментів на властивості та формування полімерно-мінерального покриття для шкір.

Отже, **метою роботи** є дослідження впливу гібридних пігментів на основі монтморилоніту на формування полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір.

Методи і матеріали дослідження

Гібридні пігменти (ГП) отримували на основі монтморилоніту як складового мінералу бентонітової глини (Дашуківське родовище, Черкаська область, Україна). Вміст монтморилоніту становив 85 ± 3 %.

Гібридні пігменти готували шляхом послідовної модифікації нативного монтморилоніту карбонатом натрію та основним сульфатом хрому (III) з наступною адсорбцією аніонних барвників на катіонній поверхні частинок мінералу [12]. Приготування ГП проводили шляхом перемішування складових з використанням механічної мішалки протягом 30-40 хв за температури 40-45 °C до отримання стійких у часі дисперсій у вигляді пігментних концентратів насиченого глибокого кольору. РН отриманих гібридних пігментів – 5,8-6,0.

Оздоблення шкір здійснювали полімерно-мінеральними композиціями, які готували шляхом змішування ГП з плівкоутворювачем та наносили на поверхню шкір у вигляді покривних фарб. В якості плівкоутворювача було використано готову суміш різноструктурних плівкоутворювачів, призначену для оздоблення лицьових та шліфованих шкір Compound VR (Smit & Zoon). Приготування покривних фарб виконували шляхом змішування ГП з плівкоутворювачем Compound VR у співвідношенні, мас. ч. 1 : 5. Додатково в склад покривних фарб вводили воскову емульсію у кількості 10,0 % від маси плівкоутворювача (варіант 1), казеїн з витратою 10 % від маси мінералу в складі ГП (варіант 2) та казеїн з витратою 20 % від маси мінералу в складі ГП (варіант 3).

Для порівняльного аналізу якості покриття шкір з полімерно-мінеральним оздоблення було використано поліакрилат SMITCRYL 2100 (Smit & Zoon) – високоеластичний, гнучкий, з високою криючою здатністю, покриття з якого характеризується стійкістю до дії води та морозостійкістю, та поліуретан PUR 3365 FF (Smit & Zoon) – високоміцний, стійкий до фізико-механічних навантажень, тертя та зношування.

Ефективність використання ГП для формування полімерно-мінерального оздоблення оцінювали за показниками якості покриття на шкірі згідно традиційних методів [13].

Виклад основного матеріалу

Відомо, що шляхом введення мінеральної складової можуть бути отримані полімерно-мінеральні композиції різних видів [14]. В першу чергу, може бути отриманий традиційних мікрокомполит, в якому частинки наповнювача зберігають свої вихідні розміри (декілька мікрометрів). Такий матеріал отримують,

коли молекули полімеру не проникають в міжшаровий простір шаруватого мінералу. Другий варіант – це композит з інтеркаліативною структурою. В даному випадку молекули полімеру входять в міжшаровий простір шаруватого мінералу. При цьому в останнього збільшується міжшарувата відстань, але зберігається впорядкована структура. І третій варіант – ексfolіативна структура, з повним розшаруванням частинок силікату на окремі наношари, які дисперговані в матриці полімеру. Однак залежно від умов отримання полімерної матриці та від особливостей самого мінералу можуть утворюватись змішані полімерно-мінеральні композиції, які вміщують різні типи композитів в певних пропорціях [14].

При введенні монтморилоніту в полімерну композицію в мінімальній кількості, в першу чергу, відбуватиметься отримання мікрокомпозитів та починається процес входження молекул полімеру в міжшаровий простір монтморилоніту. При цьому полімерна дисперсія втрачає свою структурну стабільність через появу мінеральних центрів, нерівномірно розташованих в дисперсії, які адсорбують на своїй поверхні активні центри полімеру. Збільшення вмісту мінеральної складової сприяє утворенню змішаного типу композиту з ймовірною присутністю ексfolіативних структур.

Зазначене дозволяє припустити, що за рахунок високорозвиненої сорбційної поверхні наночастинки модифікованого монтморилоніту в складі ГП адсорбують полімер, стабілізують його структуру та підвищують колоїдну стійкість композиції. Механізм структурування полімерної матриці гібридним пігментом на основі монтморилоніту в складі ГП представлено на рис. 1. Такі полімерно-мінеральні композити можуть бути ефективними для формування оздоблювального покриття еластичних шкір різного цільового призначення.

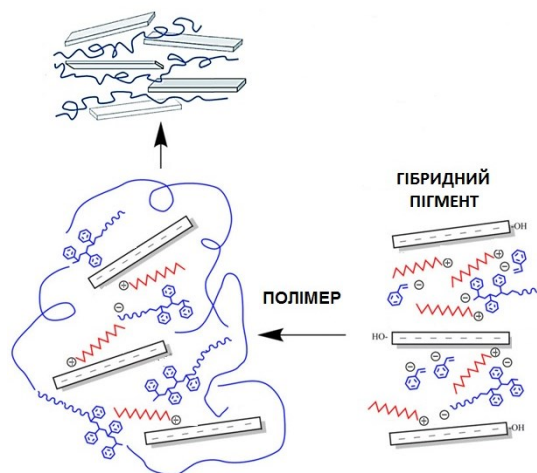


Рис 1. Механізм структурування полімерної матриці гібридним пігментом на основі монтморилоніту

Враховуючи результати досліджень [4], згідно яких витрати монтморилоніту на рівні 1,5-2,0 % (в перерахунку на масу монтморилоніту від сухого залишку полімеру) є оптимальними для отримання високих фізико-механічних властивостей полімерних плівок для оздоблення шкір, досліджували вплив ГП на основі монтморилоніту для створення полімерно-мінеральної композиції для покриття шкір.

В межах досліджень запропоновано варіанти покривних композицій для оздоблення шкір з використанням ГП на основі монтморилоніту та плівкоутворювача Comround VR та оцінено хімічний склад покривних фарб (табл. 1).

Таблиця 1

Показники хімічного складу покривних фарб для оздоблення

Варіант покривної фарби	Колір покривної фарби	Вміст сухих залишків, %	В'язкість покривної фарби, сек	Густина, г/см ³
1	Темно-зелений	20,63	67,3	1,030-1,035
2		21,12	66,0	
3		20,38	64,0	
1	Чорний	20,95	48,3	
2		21,07	42,7	
3		20,37	40,7	
1	Синій	21,08	47,5	
2		20,99	38,0	
3		20,42	37,0	

Отримані результати хімічного складу покривних фарб вказують на високий рівень в'язкості. Для покривних фарб темно-зеленого кольору в'язкість становить 67,3-64,0 с, для покривних чорних фарб – 48,3-40,7 с, для фарб синього кольору – 47,5-37,0 с. Висока в'язкість покривних фарб темно-зеленого кольору, ймовірно, зв'язана з характером взаємодії частинок монтморилоніту з аніонними барвником та з асоціативністю самого барвника. В цілому, вміст сухих залишків та густина покривних фарб майже

ідентичні в межах різних варіантів.

Використання отриманих ГП у складі покривної композиції сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.

Отримання полімерно-мінеральних композицій на основі плівкоутворювача Compound VR та ГП в кількості 1,5-2,0 % в перерахунку на сухий мінерал та від маси сухого залишку полімеру підвищує фізико-механічні властивості покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію [2, 4].

Фізико-механічні показники покривних плівок на основі полімерно-мінеральних композицій представлені на рис. 2-4. Результати досліджень фізико-механічних властивостей плівок покривних фарб вказують, що введення в склад казеїну (варіант 3) зменшує міцність покривних плівок для темно-зеленої плівки на 16,6 % (рис. 2), для чорної – на 25 % (рис. 3), для синьої на 3,8 % (рис. 4).

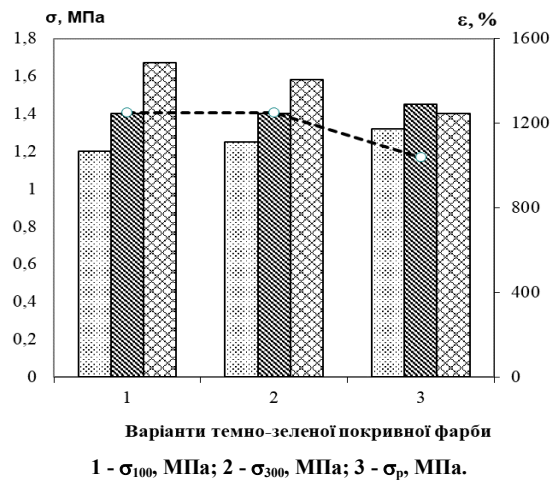


Рис. 2. Фізико-механічні властивості плівок темно-зеленої покривної фарби

При цьому відносне видовження при розриві знижується для плівки темно-зеленого кольору на 16,8 % (рис. 2), для чорної – 17,3 % (рис. 3), для синьої – 12,1 % (рис. 4). Це може бути пояснено тим, що присутність казеїну в покривних фарбах підвищує твердість плівки, що викликає зміни фізико-механічних властивостей покривних плівок. Часткова присутність казеїну (варіант 2) для темно-зеленої покривної плівки практично не впливає на фізико-механічні властивості.

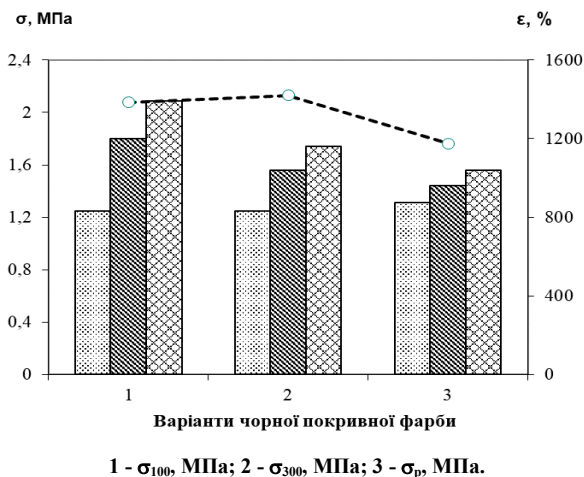
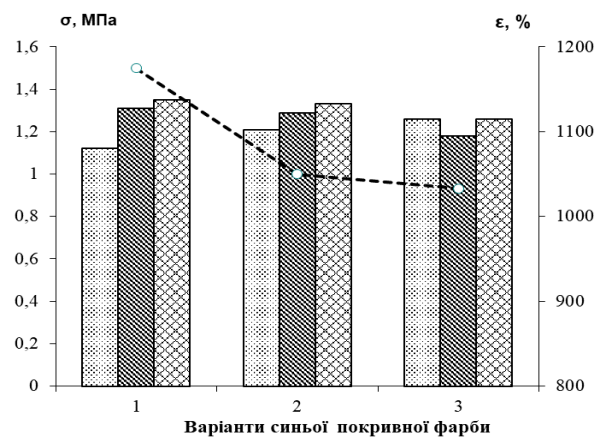


Рис. 3. Фізико-механічні властивості плівок чорної покривної фарби

Для чорної покривної плівки при незначному зростанні відносного видовження на 2,5 % зменшується міцність плівки на 16,7 % (рис. 3). У випадку синьої покривної плівки (за варіантом 2) значне зменшення межі міцності на 11 % супроводжується збереженням відносного видовження на рівні 1050 МПа (рис. 4).

Слід відмітити, що за експлуатаційними показниками покривні фарби різних кольорів можуть бути використанні без додавання казеїну або інших структуруючих агентів та дозволять створити еластичне покриття на шкірах.



1 - σ_{100} , МПа; 2 - σ_{300} , МПа; 3 - σ_p , МПа.

Рис. 4. Фізико-механічні властивості плівок синьої покривної фарби

Порівняльний аналіз фізико-механічних показників покривних плівок на основі різнофункціональних полімерів акрилового – SMITCRYL2100, поліуретанового – PUR 3365 FF та Compound VR – суміш акрилового та поліуретанового плівкоутворювачів (рис. 5) дозволяє обґрунтувати вибір типу плівкоутворювача з урахуванням впливу пігментного концентрату на основі монтморилоніту.

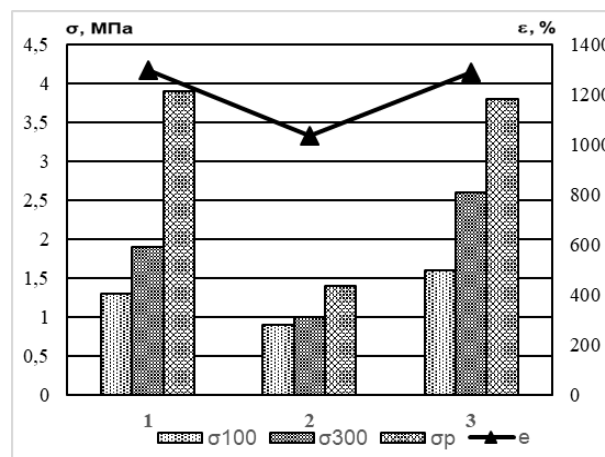


Рис. 5. Фізико-механічні властивості плівок різнофункціональних полімерів
1 – SMITCRYL2100; 2 – PUR 3365 FF; 3 – Compound VR

Згідно представлених на рис. 5 результатів, встановлено, що поліуретановий плівкоутворювач PUR 3365 FF характеризується значною жорсткістю порівняно з акриловим плівкоутворювачем SMITCRYL2100 та сумішшю акрилового та поліуретанового плівкоутворювачів Compound VR. Це підтверджено рівнем показників міцності (σ при видовженні 100 % й 300 % та також при розриві) та показником відносного видовження ϵ . Плівкоутворювач SMITCRYL2100 формує м'яку та високоеластичну плівку з значним рівнем межі міцності при розриві 3,9 МПа. Вищі показники міцності при видовження 100 % та 300 % характерні для плівок, утворених з використанням плівкоутворювача Compound VR. Даний плівкоутворювач формує плівки, які мають більш рівномірний «відгук» на видовження під час напруження. До того ж, введення ГП на основі монтморилоніту підвищує рівень міцності плівок при видовженні знижує рівень показників міцності та видовження 100 % та 300 %, та знижує рівень міцності при розриві. При цьому рівень еластичності падає несуттєво – з 1280 % до 1175 % в разі формування покривних плівок чорного кольору (рис. 3). Тобто, плівки, отримані на основі Compound VR та ГП здатні формувати оздоблювальне покриття на шкірі, яке буде витримувати навантаження та мати достатній рівень еластичності. Відповідно шкіри не будуть характеризуватись жорсткістю лицьової поверхні і матимуть хороші органолептичні властивості.

За показниками якості покриття встановлено, що шкіри всіх варіантів оздоблення відповідають вимогам стандарту [15].

Встановлено високий рівень адгезії полімерно-мінерального покриття до мокрої та сухої шкіри, стійкість до мокрої тертя та до багаторазових вигинів, високу криючу здатність при мінімальних витратах покривної фарби (табл. 2).

Характерною особливістю покриття на основі полімерно-мінеральної композиції є висока криюча здатність. При мінімальних витратах покривної фарби на рівні 32,9-38,9 г/м² досягнуто повного рівномірного забарвлення поверхні шкіри. Висока в'язкість покривних фарб темно-зеленого кольору за варіантом 1 дещо впливає на рівномірність забарвлення, але знаходиться в допустимих межах. Покриття темно-зеленого кольору характеризуються адгезією до сухої шкіри на рівні 464-424 Н/м, до мокрої – 186-147

Н/м та високою стійкістю до мокрого тертя на рівні 1450-1200 обертів, що залежить від характеру взаємодії частинок монтморилоніту з аніонним барвником в складі ГП та від рівня структуривання та пластифікації полімерної композиції. Формування чорного покриття на шкірі характеризується вищими значеннями адгезії до сухої та мокрої шкіри на рівні 721-672 Н/м та 205-175 Н/м, але низькою стійкістю до мокрого тертя (250-300 обертів), однак, в цілому, задовольняє вимоги стандартів. Покриття синього кольору на шкірі характеризується зменшеним рівнем адгезії, але достатньою стійкістю до мокрого тертя.

Таблиця 2

Властивості полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір

Показник	Варіанти покриття								
	Темно-зелене			Чорне			Синє		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:									
– сухої	464	463	424	687	721	672	212	207	211
– мокрої	147	157	186	205	185	175	137	135	172
Стійкість покриття :									
– до багаторазового вигину, бали	5 1300	5 1450	4 1200	5 300	4 280	4 250	5 550	5 460	4 440
– до мокрого тертя, оберти									
Крюоча здатність, г/м ²	33,9	32,3	32,9	33,7	35,6	37,6	32,9	38,9	34,8
Рівномірність забарвлення, бали	4	5	5	5	5	5	5	5	5

В цілому, застосування монтморилоніту в складі ГП дозволяє коригувати фізико-механічні властивості полімерно-мінеральної композиції для оздоблення шкір, забезпечує підвищення міцності та урегулює рівень еластичності покривної плівки, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей покриття шкіри. Загалом отримується високоякісне покриття на шкірі з хорошими експлуатаційними показниками при зменшених витратах покривної фарби при оздобленні шкір.

Висновки

1. Досліджено фізико-механічні властивості полімерних плівок в результаті застосування гібридних пігментів на основі монтморилоніту для формування полімерно-мінерального покриття шкір.
2. Представлено механізм структуривання полімерної матриці гібридним пігментом на основі монтморилоніту, згідно якого високорозвинена сорбційна поверхня модифікованого монтморилоніту сприяє адсорбції полімеру, стабілізує його структуру та підвищує колоїдну стійкість покривної композиції.
3. Показано, що застосування гібридних пігментів на основі монтморилоніту підвищує фізико-механічні властивості покривних плівок, пластифікує та структурує полімерну композицію, сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.
4. Встановлено високий рівень адгезії полімерно-мінерального покриття до мокрої та сухої шкіри, стійкість до мокрого тертя та до багаторазових вигинів, високу крюочу здатність при мінімальних витратах покривної фарби.

Література

1. Osgood m. J. Pigments in modern leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 1990. Vol. 74, № 1. P. 1-6.
2. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Розробка та використання гібридних пігментів у покривному оздобленні шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки.* 2020. № 2 (283). С. 26–35.
3. Касьян Е. С. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри: навч. посіб. Київ : Освіта України, 2019. 178 с.
4. Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р. Формування фізико-механічних властивостей полімерно-мінерального покриття для оздоблення шкір. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки».* 2020. № 2. С. 97–109.
5. Отрошко В. А., Мокроусова О. Р., Мережко Н. В. Взаємодія колагену дерми з мінеральними та полімерними сполуками. *Технологічний аудит та резерви виробництва.* 2016. № 2/4(28). С. 48-54.
6. Onur Yılmaz, Catalina N. Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings.* 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.
7. Zhang Xiaolei, Liu Liu Qinglan, Zhang Weiping. Nanocomposites of Acrylate-Organosilicon Resin/Layered Silicate for Leather Finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2006. № 6. P. 188–193.
8. Ma Jianzhong, Zhang Zhijie, Liu Lingyun et al. Application of Acrylic Coating Agent Modified by Nano

SiO₂. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2006. № 5. P. 250–254.

9. Onur Yılmaz, Aurica P. Chiriac, Catalina Natalia Cheaburu, Loredana E. Nita, Gürbüz Gülümser, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino, Cornelia Vasile. Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces. *Solid State Phenomena.* 2009. Vol.151. P. 129–134.

10. Onur Yılmaz. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. *Progress in Organic Coatings.* 2014. Vol. 77, Issue 1. P. 110–117.

11. Yılmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science.* 2010. Vol. 49, Issue 3. P. 288–297.

12. Патент на корисну модель UA № 144635 Україна МПК С14С 3/06. Спосіб отримання пігментного концентрату для оздоблення шкір / Винахідники Бондарєва А. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А.; заявник і патентовласник: КНТЕУ. № 202003432; заявл. 05.06.2020. опубл. 12.10.2020. «Промислова власність», бюл. № 19/2020.

13. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра: навч. посібник, К. : Фенікс, 2006. 338 с.

14. Мікульонюк І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. 324 с.

15. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. [Чинний від 1996-01-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1995. 14 с.

References

1. Osgood m. J. Pigments in modern leather finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 1990. Vol. 74, № 1. P. 1-6.
2. Bondarieva A. O., Mokrousova O. R., Okhmat O. A. Rozrobka ta vykorystannia hibrydnykh pihmentiv u pokrynomu ozdoblenni shkir. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences.* 2020. № 2 (283). S. 26–35.
3. Kasian E. Ye. Fizyko-khimiia polimernykh plivkoutvoriuvachiv dlia ozdoblennia shkiry: navch. posib. Kyiv : Osvita Ukrainy, 2019. 178 s.
4. Bondarieva A. O., Mokrousova O. R. Formuvannia fizyko-mekhanichnykh vlastyvoستي polimerno-mineralnoho pokryttia dlia ozdoblennia shkir. *Mizhnarodnyi naukovo-praktychnyi zhurnal «Tovary i rynku».* 2020. № 2. S. 97–109.
5. Otroshko V. A., Mokrousova O. R., Merezhko N. V. Vzaiemodiia kolahenu dermy z mineralnymy ta polimernymy spolukamy. *Tekhnolohichniy audyt ta rezervy vyrobnytstva.* 2016. № 2/4(28). S. 48-54.
6. Onur Yılmaz, Catalina N. Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings.* 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.
7. Zhang Xiaolei, Liu Liu Qinglan, Zhang Weiping. Nanocomposites of Acrylate-Organosilicon Resin/Layered Silicate for Leather Finishing. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2006. № 6. P. 188–193.
8. Ma Jianzhong, Zhang Zhijie, Liu Lingyun et al. Application of Acrylic Coating Agent Modified by Nano SiO₂. *J. Soc. Leather. Technol. Chem.* 2006. № 5. P. 250–254.
9. Onur Yılmaz, Aurica P. Chiriac, Catalina Natalia Cheaburu, Loredana E. Nita, Gürbüz Gülümser, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino, Cornelia Vasile. Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces. *Solid State Phenomena.* 2009. Vol.151. P. 129–134.
10. Onur Yılmaz. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. *Progress in Organic Coatings.* 2014. Vol. 77, Issue 1. P. 110–117.
11. Yılmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science.* 2010. Vol. 49, Issue 3. P. 288–297.
12. Patent na korysnu model UA № 144635 Ukraina MPK S14S 3/06. Sposib otrymannia pihmentnoho konsentratu dlia ozdoblennia shkir / Vynakhidnyky Bondarieva A. O., Mokrousova O. R., Okhmat O. A.; zaiavnyk i patentovlasnyk: KNTEU. № 202003432; zaiavl. 05.06.2020. opubl. 12.10.2020. «Promyslova vlasnist», biul. № 19/2020.
13. Danylkovych A. H. Praktykum z khimii ta tekhnolohii shkiry ta khutra: navch. posibnyk, K. : Feniks, 2006. 338 s.
14. Mikulonok I. O. Tekhnolohichni osnovy pereroblennia polimernykh materialiv : navch. posib. Kyiv : KPI im. Ihoria Sikorskoho, Vyd-vo «Politekhnika», 2017. 324 s.
15. DSTU 2726-94. Shkira dlia verkhu vzuttia. Tekhnichni umovy. [Chynnyi vid 1996-01-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 1995. 14 s.