

NANO-SIO₂ APPLICATION IN THE MANUFACTURING TECHNOLOGY OF ELASTIC SKINS

A. Danylkovych, S. Bilinskii

Kyiv National University of Technologies and Design

Key words:

Nano-silica A-300
Chrome semi-finished product
Filling-add-duplicating
Chromium gelatin
Laser granulometry
IR spectroscopy

Article history:

Received 12.03.2019
 Received in revised form 28.03.2019
 Accepted 15.04.2019

Corresponding author:

A. Danylkovych
E-mail:
 ag101@ukr.net

ABSTRACT

The influence of ionized nano-SiO₂ content in the filling composition on the physico-chemical and technological properties of elastic skin was investigated. In this work, a semi-finished product of chrome tanning made of 1.7 mm thick beef, nano-SiO₂ A-300, acrylic dispersion of RétanalRCN-40, a TrupolDL greasing material, P-11 gelatin, TrupotanG dispersant, quebracho extract and alumina galoon were used. In this case, methods of laser granulometry, infrared spectroscopy and a complex of physico-chemical research were applied.

The inadequate influence of the concentration of modified nano-SiO₂ on the physical and chemical properties of leather semi-finished products has been established. In this case, an increase in relative elongation at a stress of 10 MPa and a decrease in the stiffness of the skin compared to the skin produced by the current technology were achieved. The study of the colloid-chemical properties of the filling dispersion in the interaction of nano-silica with auxiliary reagents shows a decrease in the particle size with an increase in polydispersity, respectively, by 2.0—2.7 and 1.5—1.9 times, a negative ζ -potential by 5.0—5.9 times, indicating the dispersant effect of the TrupolDL greasing material and the acrylic dispersion of RetanalRCN-40 on the nanosilver-containing composition.

The analysis of the IR spectra of the products of the interaction of nano-SiO₂ with chrome gelatin, as a semi-finished product, according to the spread of the Amid A band and the long-wave shift of the Amid 1 and Amid 2 bands, may indicate the interaction of pre-ionized nano-SiO₂ with the collagen core groups. It was established that nano-SiO₂ in the range of 1—2% of the mass of the half-finished product when it is filled gives the opportunity to get a skin of increased volume output and porosity and reduced rigidity compared to the skin obtained by the current technology, respectively 13—14 and 24—33%.

The results of the conducted research indicate the possibility of effective use of nanoclay in the composition of the filling composition as an environmentally friendly and import-replacement reagent in the development of technologies for the production of elastic skins.

DOI: 10.24263/2225-2924-2019-25-2-7

ЗАСТОСУВАННЯ НАНО-SiO₂ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЕЛАСТИЧНИХ ШКІР

А. Данилкович, С. Білінський

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті досліджено вплив вмісту йонізованого нано-SiO₂ в наповнювальній композиції на фізико-хімічні й технологічні властивості еластичної шкіри. Використано напівфабрикат хромового дублення з яловиці важкої товщиною 1,7 мм, нано-SiO₂ А-300, акрилову дисперсію Retanal RCN-40, жирувальний матеріал Tripol DL, желатин марки П-11, диспергатор Trirotap G, екстракт квебрахо і алюмокалієвий галун. При цьому застосовано методи лазерної гранулометрії, ІЧ-спектроскопії та комплекс фізико-хімічних досліджень.

Встановлено неадекватний вплив концентрації модифікованого нано-SiO₂ на фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. При цьому досягається збільшення відносного видовження при напруженні 10 МПа і зменшення жорсткості шкіри порівняно зі шкірою виробленою за діючою технологією. Дослідженням колоїдно-хімічних властивостей наповнювальної дисперсії при взаємодії нанокремнезему з допоміжними реагентами показано зменшення розміру частинок при збільшенні полідисперсності відповідно в 2,0—2,7 і 1,5—1,9 раза, від'ємного ζ -потенціалу в 5,0—5,9 раза, що свідчить про диспергуючий вплив жирувального матеріалу Tripol DL і акрилової дисперсії Retanal RCN-40 на нанокремнеземвмісну композицію.

Аналіз ІЧ-спектрів продуктів взаємодії нано-SiO₂ з хромованим желатином, як моделі напівфабрикату, згідно з поширенням смуги Амід А і довгохвильовим зсувом смуг Амід 1 і Амід 2 може свідчити про взаємодію попередньо йонізованого нано-SiO₂ з групами основного характеру колагену. Встановлено, що витрати нано-SiO₂ в межах 1—2% маси напівфабрикату при його наповнюванні дають можливість отримати шкіру підвищеного об'ємного виходу і пористості та зниженою жорсткістю порівняно зі шкірами, отриманими за діючою технологією відповідно на 13—14 і 24—33%.

Результати проведеного дослідження свідчать про можливість ефективного використання нанокремнезему в складі наповнювальної композиції як екологічно безпечного та імпортозамінного реагенту при розробленні технологій виготовлення еластичних шкір.

Ключові слова: нанокремнезем А-300, хромований напівфабрикат, наповнювання-додублювання, хромований желатин, лазерна гранулометрія, ІЧ-спектроскопія.

Постановка проблеми. Удосконалення і розроблення технологій шкіряного виробництва передбачає використання широкого асортименту хімічних реагентів і матеріалів природного та синтетичного походження. У цьому відношенні перспективними можна вважати такі високодисперсні матеріали, як алюмосилікати, монтморилоніт, аеросил [1; 2] та інші, які можуть ефективно використовуватись на різних стадіях технологічного процесу.

У технологічному циклі процесів і операцій формування шкіряного напівфабрикату особливе значення мають процеси наповнювання-додублювання, оскільки структурні перетворення безпосередньо пов'язані з дифузією частинок реагентів робочих розчинів у структуру напівфабрикату та взаємодією їх з колагеном дерми. Наукове обґрунтування цих процесів і витрат хімічних реагентів забезпечує ефективний вихід матеріалу та раціональне використання білкової сировини. Разом з тим досягається стабілізація структури напівфабрикату, необхідна для формування високоякісного еластичного матеріалу.

Аналіз літературних джерел інформації свідчить про можливість використання сполук кремнію в процесі дублення шкіряного напівфабрикату. Так, у [3], в результаті дослідження впливу гліцидоксипропілтриметокси-сілану та сумісно з епоксиполідиметилсілоксановим олігомером і 1,5% сполуками хрому основністю 33% на структурні властивості козлини встановлено, що зі збільшенням витрат сполук органосілконоу підвищується пористість шкіряного напівфабрикату та його гідротермічна стійкість. Додаткове застосування сполук хрому з органосілконом сприяє підвищенню цих показників. Автори прогнозують можливість використання органосілоконових сполук для технології дублення шкіряного напівфабрикату без сполук хрому. Також у [4] встановлено, що передубильні оброблення напівфабрикату полідиметилсілоксаном зменшує розмір пор, але підвищує його пористість, повітря- і паропроникність. Встановлено підвищення гідротермічної стійкості шкіри при обробленні напівфабрикату тетраетоксисіланом [5].

Використання при комбінованому дубленні таніну, сульфату алюмінію, метасилікату натрію [6] дає змогу отримати якісні шкіри із сировини овець з гідротермічною стійкістю 95°C. Використання продукту взаємодії метасилікату натрію з сірчаною кислотою при безхромовому альдегід-алюмо-хромовому забезпечило отримання напівфабрикату з температурою зварювання 90°C. При альдегід-кремній-танідно-алюмінієвому дубленні отримано напівфабрикат з температурою зварювання 120°C. Це дало підстави для рекомендації цієї технології для виготовлення протезних шкір, які відповідають експлуатаційним властивостям такого виду продукції.

Отже, при розробленні нових технологій виготовлення шкіряних матеріалів може використовуватись широкий асортимент сполук кремнію в суміші з реагентами різного хімічного складу. У цьому відношенні досить перспективним може бути використання нано-SiO₂ в процесах наповнювання-додублювання, враховуючи гідроксильовану поверхню частинок високодисперсного кремнезему і можливість її модифікації різноманітними способами залежно від технологічного використання.

Мета дослідження: дослідження фізико-хімічних властивостей інгредієнтів наповнювально-додублювальної композиції та її використання в технології виготовлення еластичної шкіри. При цьому завдання дослідження такі:

- визначення розміру частинок інгредієнтів композиції методом лазерної спектроскопії;
- ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії інгредієнтів композиції з хромованим желатином;
- встановлення впливу нано-SiO₂ на фізико-хімічні і технологічні властивості шкіряного напівфабрикату.

Матеріали і методи. Для дослідження взаємодії нано-SiO₂ і акрилової дисперсії з колагеном дерми використано:

- аеросил А-300 (ТУ U 24.1-31695418-002:2008) з вмістом 99,8 мас. % оксиду кремнію (IV), розміром первинних частинок 4—50 нм та питомою поверхнею 300 м²/г [7]. Реагент виробляється Калуським хіміко-металургійним комбінатом за ліцензією фірми Degussa (Німеччина) в м. Калущ Івано-Франківської області (Україна);

- акрилову дисперсію аніонного характеру Retanal RCN-40 з рН 6,8, сухим залишком 39,8% і в'язкістю $12 \cdot 10^3$ сПз виробництва хімічної компанії «Cromogenia-Units, S.A.» (Іспанія);

- жирувальний матеріал Tgrpol DL як суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу з вмістом активної речовини 70%, рН 10% емульсії 7,5 виробництва фірми Trumpler (Німеччина);

- хромований желатин марки П-11 (ДСТУ 3938-99) як модель колагену дерми шкіряного напівфабрикату, структурований комплексними сполуками хрому з витратою 1,5% оксиду хрому (III) від маси сухого желатину.

Для дослідження впливу нано-SiO₂ на фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату та його застосування в технології наповнювання-додублювання додатково використано:

- хромований напівфабрикат, отриманий за промисловою технологією виробництва шкір для верху взуття ПрАТ «Чинбар» із сировини мокросоленого консервування, зокрема шкур яловиці важкої після віджимання до вологості 60% та стругання на товщину 1,7 мм. При цьому напівфабрикат використовували у вигляді симетричних смуг розміром 10 · 75 см;

- диспергатор танідів Tgrotan G – препарат на основі фенольних сполук фірми Trumpler (Німеччина);

- конденсовані таніди екстракту квебрахо [8] з вмістом активної речовини 80,5% та доброякісністю 89,3% (Китай);

- як фіксуєчий агент алюмокалієвий галун KAl(SO₄)₂ · 12H₂O, постачальник компанія «Allbiz» (Україна).

Для характеристики хімічних реагентів та їх взаємодії з колагеном дерми використано метод лазерної кореляційної спектроскопії на спектрометрі ZetaSiser-3 фірми Malvern Instrument (США) [9] та ІЧ-спектроскопії з використанням спектрометра Infinity Is компанії Shimadzu (Японія).

Фізико-хімічні дослідження отриманих зразків проводили за методиками [10] після їх кондиціонування. Зокрема, фізико-механічні випробування виконували на розривній машині моделі РТ-250М (РФ) за швидкості деформування зразків 0,09 м·хв⁻¹. Для визначення жорсткості шкіри використаний прилад ПЖУ-12М (РФ).

Результати і обговорення. *Особливості взаємодії між інгредієнтами композиції і хромованим колагеном дерми.* Для виявлення особливостей взаємодії між інгредієнтами композиції різного хімічного складу досліджено розмір частинок, полідисперсність і ζ-потенціал в однокомпонентних і двокомпонентних системах (табл. 1). З наведених даних видно, що при підвищенні рН середовища з 4,7 до 7,1 розмір частинок А-300 та їх полідисперсність суттєво зменшуються. При цьому від'ємний ζ-потенціал збільшується в

6,2 раза. За рН, що відповідає процесу наповнювання напівфабрикату за наявності акрилової дисперсії Retanal RCN-40 дослідженої композиції, розмір частинок зменшується, а полідисперсність зростає. Одержані дані свідчать про диспергуючий вплив акрилової дисперсії на розмір мінерального наповнювача. При взаємодії А-300 з жирувальним матеріалом Trupol DL розмір частинок зменшується в більшій мірі при дещо вищій їх полідисперсності.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості технологічних реагентів

Дисперсія	рН середовища	Середній гідродинамічний діаметр, нм	Коефіцієнт полідисперсності,	ζ-потенціал, мВ
Нанокремнезем А-300	4,7	239	0,259	-7,1
	6,0	168	0,187	-31,7
	7,5	143	0,167	-43,8
Retanal RCN-40	6,5	82,7	0,211	-39,2
Trupol DL	7,2	9,5	0,299	-49,0
А-300/Retanal RCN-40	6,0	117,0	0,401	-35,2
А-300/Trupol DL	6,3	90,0	0,498	-42,2

Отже, на початковій стадії наповнювання-додублювання напівфабрикату хромового дублення в результаті взаємодії нано-SiO₂ з допоміжними інгредієнтами композиції відбувається зменшення розміру частинок аеросилу А-300 та можливе підвищення їх хімічної активності.

Для дослідження взаємодії інгредієнтів наповнювальної композиції з хромованим колагеном дерми проведено аналіз ІЧ-спектрів систем хромованого желатину з аеросилом А-300 і акриловою дисперсією Retanal RCN-40. В ІЧ-спектрі А-300 спостерігається сильна смуга поглинання (с. п.) при 1056 см⁻¹ як валентні коливання силоксанових груп Si-O-Si. Хвильові числа при вузькій с. п. 801 см⁻¹ і широкій с.п. 3400 см⁻¹ відповідають валентним, а с. п. 1636 см⁻¹ деформаційним коливанням груп SiO⁻ [11].

При взаємодії хромованого желатину з наночастинками попередньо йонізованого нанокремнезему А-300 спостерігається поширення смуги Амід А (рис. 1а) і довгохвильовий зсув смуг Амід 1 та Амід 2 відповідно з 1625 см⁻¹ 1632 см⁻¹ та з 1521 см⁻¹ до 1530 см⁻¹, зсув максимуму інтенсивної с. п. з 1056 до 1068 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням груп атомів Si-O-Si та Si-O⁻. Це свідчить про взаємодію сіланольних груп аеросилу з групами основного характеру хромованого желатину, насамперед з аміногрупами білка.

В ІЧ-спектрі акрилової дисперсії Retanal RCN-40 проявляється досить сильна с. п. 1032 см⁻¹ і с. п. 1170 см⁻¹, що зумовлені асиметричними і симетричними коливаннями зв'язку С-О-С. Для карбоксильної групи характерні с. п. 1612 зв'язку С=О і 1250 см⁻¹, що відповідають валентним і деформаційним коливанням, а для групи ОН характерна с. п. 3248 см⁻¹.

Взаємодія хромованого желатину з акриловою дисперсією (рис. 1б) визначається наявністю в реагенті груп С-О-С, карбонільних та -ОН груп, які вступають у реакцію з амінними білковими групами і незв'язаними комплексами хрому (III), що відображають взаємодію акрилової емульсії та желатину.

Взаємодія функціональних груп желатину з А-300 і акриловою дисперсією відображається відповідними змінами в ІЧ спектрі (рис. 1г). Зокрема, зсувом і розширенням с. п. Амід А та Амід Б з 3285 cm^{-1} і 3120 cm^{-1} до 3276 cm^{-1} і 3076 cm^{-1} . Отже, результати ІЧ-спектроскопічного дослідження взаємодії нанокремнезему А-300, акрилової дисперсії Retanal RCN-40 з хромованим желатином указує на утворення в системі донорно-акцепторних, водневих різної сили та йонних зв'язків.

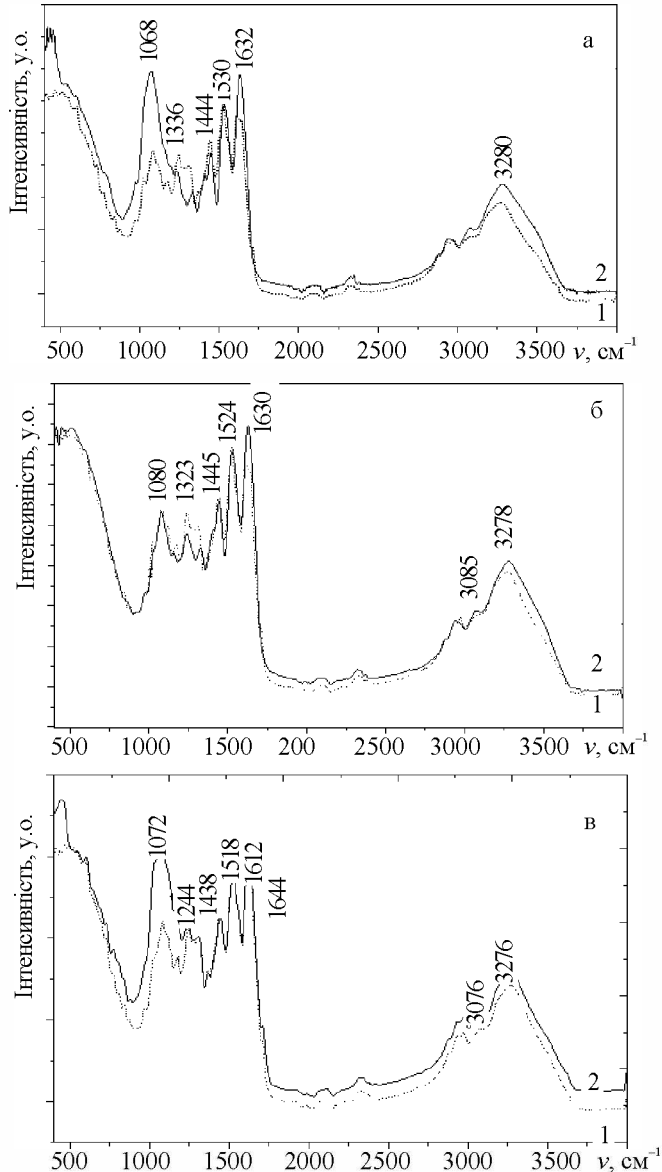


Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектри хромованого желатину (1) та продуктів його взаємодії з інгредієнтами композиції (2): а — нано-SiO₂, б — Retanal RCN-40; в — нано-SiO₂ і Retanal RCN-40

Застосування нано-SiO₂ в технології наповнювання-додублювання шкіряного напівфабрикату. При розробленні технологій виготовлення еластичних шкір хромований напівфабрикат нейтралізували сумішшю формиату і бікарбонату натрію у співвідношенні 1:1 до рН відпрацьованого розчину 5,8—6,0 з наступним промиванням. Наповнювання-додублювання проводили за варіантами 1—3 (табл. 2) у ємностях 1 дм³ при їх обертанні у вертикальній площині зі швидкістю 18—20 хв⁻¹ за температури 32—36°C протягом 2,5—3,0 год. Нанокремнезем А-300 використовувався з жирувальною емульсією Tropol DL у співвідношеннях 1:0,33—1:1. Процес завершували фіксацією інгредієнтів композиції на структурі напівфабрикату алюмокалієвим галуном при зниженні рН робочого розчину до 4,0—4,2. Наступні оброблення шкіряного напівфабрикату проводили за технологією [12].

Таблиця 2. Витрати інгредієнтів наповнювально-додублювальної композиції

Інгредієнт композиції	Витрата, % маси напівфабрикату за варіантом технології			
	1	2	3	діючої
Високодисперсний оксид кремнію (IV) — нанокремнезем А-300	1	2	3	0
Жирувальний реагент Tropol DL	1	1	1	1
Акрилова дисперсія Retanal RCN-40	2	1	1	2
Диспергатор танідів Tropolan G	2	2	1	3
Екстракт квебрахо	6	6	6	6

Варіанти дослідної технології відрізнялись витратою нано-SiO₂, зменшенням витрат акрилової дисперсії Retanal RCN-40 та диспергатора танідів Tropolan G за однакових витрат танідів екстракту квебрахо, які відповідали діючій технології (контрольний варіант).

Вплив складу наповнювально-додублювальної композиції на результати хімічного аналізу наведено в табл. 3. Порівняно з варіантом діючої технології вміст голинної речовини зменшується зі збільшенням вмісту високодисперсного оксиду кремнію (IV). При цьому в напівфабрикаті зростає вміст дубильних речовин, що може свідчити про більш ефективну дифузію і зв'язування танідів з хромованим колагеном дерми.

Таблиця 3. Хімічний склад шкіряного напівфабрикату

Показник	Значення показника за варіантом технології			
	1	2	3	діючої
Масова частка в перерахунку на абсолютно суху речовину, %: вологи	14,1	14,4	14,7	13,3
- голинної речовини	66,8	66,1	65,7	68,3
- золи	6,3	7,1	7,7	5,4
- оксиду хрому (III)	4,0	3,8	3,5	4,2
- речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	9,5	9,6	9,9	9,3
- органічні зв'язані дубильні речовини	12,6	12,9	12,8	12,7

За мінімальної витрати нанокремнезему А-300 спостерігається зростання пористості шкіряного напівфабрикату хромового дублення з температурою

зварювання 113—115°C (табл. 4). При цьому абсолютні значення пористості в пухких топографічних ділянках-полах підвищуються на 8—11% порівняно з варіантом діючої технології. Поряд з цим відбувається збільшення товщини шкіряного матеріалу та його об'ємного виходу, відповідно, на 9—10 і 11,0—12,6%.

Характер залежності фізико-механічних показників шкіряного матеріалу, в основному, корелює зі змінами його фізичних характеристик при збільшенні вмісту нанокремнезему А-300 в напівфабрикаті. Підвищення міцності й відносного видовження шкіри при витраті нанокремнезему А-300 1,0% порівняно з варіантом діючої технології можна пояснити глибокою міжмікрофібрилярною дифузією частинок високодисперсного оксиду кремнію (IV). Після видалення вологи під час сушильно-зволожувальних процесів елементи волокнистої структури шкіряного напівфабрикату залишаються в диспергованому мобільному стані з можливою їх орієнтацією при деформуванні. Однак при максимальних витратах нанокремнезему А-300 спостерігається незначне зниження деформаційних характеристик шкіри. При цьому порівняно з варіантом діючої технології показник жорсткості наповненої шкіри зменшується на 24,0—30,0%.

Таблиця 4. Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Значення показника за варіантом технології			
	1	2	3	діючої
Температура зварювання напівфабрикату, °С	114,0	115,0	114,0	113,0
Товщина шкіри, мм	1,39	1,43	1,40	1,30
Об'ємний вихід шкіри, см ³ /100 г білка	227	240	235	213
Пористість зразків з ділянки поли, %	56,0	58,0	59,0	51,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	23,5	23,0	23,5	21,0
Відносне видовження при навантаженні 10 МПа, %	31,0	32,0	33,0	25,0
Відносне видовження при розриві, %	64,5	64,5	63,0	59,0
Жорсткість шкіри, сН	29,0	27,0	28,0	36,0

Характер залежностей гігієнічних властивостей зневодненого шкіряного напівфабрикату при збільшенні в ньому вмісту нанокремнезему А-300 (рис. 2, 3) корелює із зміною його пористості. При цьому показники паро- і повітропроникності досягають максимального значення в топографічних ділянках чепрака і поли, відповідно, при витраті нанокремнезему А-300 1,0 і 2,0%.

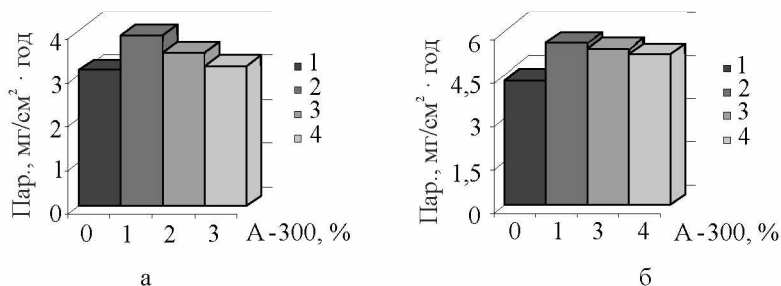


Рис. 2. Залежність паропроникності шкіряного напівфабрикату від витрат нанокремнезему А-300 і топографічної ділянки: а — чепрак; б — пола

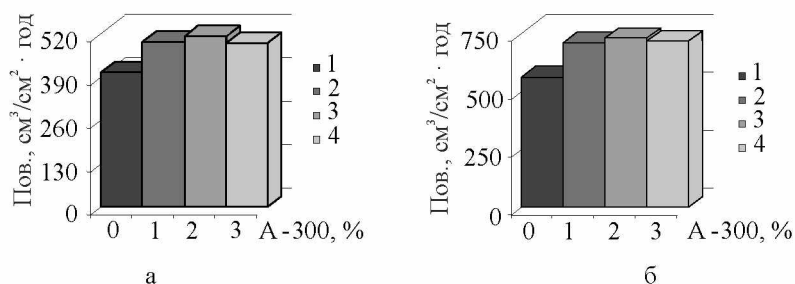


Рис. 3. Залежність повітропроникності шкіряного напівфабрикату від витрат нанокремнезему А-300 і топографічної ділянки: а — чепрак; б — пола

Такий характер залежності паро- і повітропроникності від витрат нанокремнезему А-300 може бути обумовлений як колоїдно-хімічними властивостями високодисперсного оксиду кремнію (IV), так і механізмом дифузії парів води та повітря через структуру шкіряного матеріалу. Якщо при проходженні парів води через товщу натурального матеріалу відбувається спочатку адсорбція молекул води на поверхні елементів модифікованої структури колагену дерми за участю його функціональних груп з подальшою їх десорбцією, то у випадку повітропроникності механізм визначається, в основному, особливостями тільки пористої структури матеріалу. При збільшенні витрат нанокремнезему А-300 понад 2,0% відбувається нерівномірне пошарове відкладання наповнювально-додублювальної композиції в структурі дерми — більшою мірою в поверхневому сосочковому шарі дерми, що ускладнює подальшу дифузю інгредієнтів композиції в структуру напівфабрикату.

Отже, високодисперсний оксид кремнію (IV) може бути використаний у наповнювально-додублювальній композиції для шкіряного напівфабрикату як частковий замітник імпортованих інгредієнтів для поліпшення фізико-хімічних і гігієнічних характеристик еластичних шкіряних матеріалів. Застосування нанокремнезему А-300 розробленої композиції у процесі наповнювання-додублювання забезпечує підвищення пористості шкіряного напівфабрикату і однорідності його властивостей за топографічними ділянками.

Висновки

1. Встановлено неадекватний вплив концентрації модифікованого нанокремнезему в наповнювально-додублювальній композиції на фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. При цьому досягається збільшення відносного видовження при напруженні 10 МПа і зменшення жорсткості шкіри відповідно на 20 і 35% та підвищення паропроникності на 25—30% порівняно зі шкірою виробленою за діючою технологією.

2. Дослідження колоїдно-хімічних властивостей наповнювальної дисперсії при взаємодії нанокремнезему з допоміжними реагентами показало, що розмір частинок зменшується при збільшенні полідисперсності, відповідно, в 2,0—2,7 і 1,5—1,9 раза, від'ємного ζ -потенціалу — в 5,0—5,9 раза. Це свідчить про диспергуючий вплив жирувального матеріалу Trupol DL і акрилової дисперсії Retanal RCN-40 на нанокремнеземвмісну композицію для наповнювання-додублювання хромового напівфабрикату.

3. Аналіз ІЧ-спектрів продуктів взаємодії нанокремнезему з хромованим желатином як моделлю хромованого напівфабрикату згідно з поширенням смуги Амід А і довгохвильовому зсуву смуг Амід 1 і Амід 2 може свідчити про взаємодію попередньо йонізованого нанокремнезему з групами основного характеру колагену.

4. Встановлено, що витрати нанокремнезему в межах 1—2% маси хромового напівфабрикату в процесі наповнювання-додублювання дають можливість отримувати шкіру з підвищеним об'ємним виходом і пористістю та зниженою жорсткістю порівняно з шкірами, отриманими за діючою технологією відповідно, на 13—14 і 24—33%.

5. Результати проведеного дослідження свідчать про можливість ефективного використання нанокремнезему в складі наповнювальної композиції як екологічно безпечного та імпортозамінного реагенту при розробленні технологій виготовлення еластичних шкір.

Література

1. Nanophysics, Dzyazko Y., Volkovich Y., Nikolskaya N. Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. *Springer Proceeding in Physics*. Hft IV. Nanochemistry and Biotechnology 2016. Vol. 183. P. 277—290.
2. Mokrousova O., Volkovich Yu. Hide and Skin of Mammals. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. Springer London Ltd, 2014. Part III : Chapter 12. P. 84—93.
3. Li Y., Wang B., Li Z., Li L. Variation of pore structure of organosilicone-modified skin collagen matrix. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2017. Vol. 134. № 19. 44831. P. 1 of 10.
4. Modulating stability and mechanical properties of silica-gelatin hybrid by incorporating epoxy-terminated polydimethylsiloxane oligomer / Han, X.; Du, W.; Li, Y.; Li, Z.; Li, L. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2015. Vol. 133. № 8. DOI: 10.1002/app.43059.
5. Yan L.; Luo Z.; Fan, H.; Shi, B. Nano-SiO₂/oxazolidine combination tannage: Potential for chrome-free leather *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2008, 92, 252—257.
6. Плаван В.П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір. *Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту*. 2007. № 3. С. 110—116.
7. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / Мчедлов-Петросян М.О. та ін. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. 300 с.
8. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <http://chem21.info/info/505338/> (дата обращения: 4.02.2019).
9. Basic principles of particle size analysis: Technical paper /written by Dr. Alan Rawle; Malvern instruments Limited. 8 p.
10. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. Лаб. практикум: учеб. пособие. Москва: НИЦ Инфра-М. 2016. 176 с.
11. Епоксидні наноккомпозити. Структура та властивості / В.Д. Мишак та ін. *Полімерний журнал*. 2008. Т. 30. С. 144—151.
12. Данилкович А.Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри. Київ: Фенікс, 2016. 175 с.