

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА

© 2015 Данилкович А.Г., Омельченко Н.В., Лысенко Н.В.*

УДК 675

ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА КОЖЕВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ АЛКЕН-МАЛЕИНАТНЫМ КОМПОЗИТОМ

CONSUMER PROPERTIES OF LEATHER MATERIALS, HYDROPHOBIZED ALKENYL MALEINATNYM COMPOSITES

Аннотация. Исследован комплекс потребительских свойств кож, полученных по технологии объемного жирования-гидрофобизации с использованием алкен-малеинатного композита. Показано, что гидрофобизация кож алкен-малеинатным композитом обеспечивает существенное увеличение водостойкости кожевенных материалов при увеличении воздухопроницаемости по сравнению с кожей, полученными гидрофобизацией с использованием состава жирующей композиции при соотношении компонентов: рыбий жир / сульфитированный рыбий жир / синтетический жир, как 1:4:5.

Abstract. The complex of consumer properties of skin obtained from the technology surround-oiling using hydrophobic alkene-maleate composite. It is shown that the water-repellency of leather alkene maleate composite provides a significant increase in the water resistance of leather materials by increasing the air permeability compared with skins obtained with the water repellent composition *zhiruyuschey* Through the use of the composition in a ratio of components: fish oil / sulfited fish oil / synthetic oil is 1:4:5.

Ключевые слова: гидрофобизация, кожевенный полуфабрикат, алкен-малеиновый полимер, композиция, санитарно-гигиенические и физико-механические свойства.

Keywords: water-repellency, semi-finished leather, alkene-maleic polymer composition, hygiene and physical and mechanical properties.

1. Актуальность. В процессе эксплуатации изделия из кожевенных материалов подвергаются внешним воздействиям и особенно влиянию на них воды, как в парообразном,

так и в жидком состоянии. В связи с этим при изготовлении различных видов изделий из кожевенных материалов, в том числе специального назначения, проблема придания им повышенной во-

Данилкович Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии кожи и меха, Киевский национальный университет технологий и дизайна, e-mail: ag101@ukr.net, тел. (044)256-21-65.

Danylkovych A.Hh. – Doctor of Sciences (Technical), Professor, The Chair of Technology Leather and Fur, Kyiv National University of Technologies and Design.

Омельченко Наталия Владимировна – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры экспертизы и таможенного дела Высшего учебного заведения Укоопсоюза «Полтавский университет экономики и торговли», e-mail: natomen@gmail.com, тел. (067) 978-21-81, (099) 930-70-97.

Omelchenko N.V. – Candidate of Sciences (Technical), Professor, The Chair of Expertise and Customs, Poltava University of Economics and Trade.

Лысенко Наталия Вячеславовна – ассистент кафедры экспертизы и таможенного дела Высшего учебного заведения Укоопсоюза «Полтавский университет экономики и торговли», e-mail: lysenko_nv@list.ru, тел. (097) 279-64-25.

Lysenko N.V. – Assistant, The Chair of Expertise and Customs, Poltava University of Economics and Trade.

достойности или гидрофобности имеет большую практическую значимость. Процесс гидрофобизации кожевенных материалов непосредственно связан с существенными изменениями комплекса всех потребительских свойств. Поэтому, при разработке технологий жирования-гидрофобизации кожевенного полуфабриката, предусматривающих оптимизацию производственного процесса, необходимо проводить не только научно-обоснованный выбор гидрофобизирующих реагентов и композиций, но и учитывать влияние гидрофобизирующего эффекта на потребительские свойства готового материала. Поэтому исследования в области повышения эксплуатационных характеристик кожевенных материалов при сохранении достаточно высокого уровня санитарно-гигиенических свойств является актуальным.

2. Композиции для гидрофобизации кожевенных материалов. Анализ технической и патентной литературы свидетельствует о том, что существует большое количество химических реагентов, используемых для гидрофобизации кожевенных материалов. Среди известных гидрофобизирующих химических реагентов наиболее широко используются кремнийорганические соединения и композиты на их основе. Использование кремнийорганической композиции, полиалкилсилоксановой жидкости ПМС-200, гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой жидкости 136-41 и фосфорорганического вещества, как активирующей добавки, позволили повысить водопомоканье в динамических условиях в 18–21 раз, а ее намокаемость снизить на 50–75% [1, 2]. При этом обработка гидрофобизированных кож пылью незначительно снижает показатель водопомокания в динамических условиях и не изменяет их жесткости [2]. Модификация структурно-неоднородной поверхности силка фторсодержащим силаном и препаратом на основе фторкарбоновой кислоты [3] препятствует быстрому проникновению влаги в объем материала и тем самым улучшает эксплуатационные характеристики обуви. Небольшие добавки к кремнийорганическим соединениям октафтортолуола на стадии жирования кожевенного полуфабриката приводит к снижению его водопроницаемости в динамических условиях до 40 раз, водопомокаемости до 5 раз и повышению теплостойкости [4, 5].

Использование продуктов взаимодействия полиорганосилоксанов с эфирами глицерина позволило снизить водопоглощение обработанной кожи в 1,5 раза через 6 час контакта с водой [6]. Обработка кожевенного полуфабриката сополимером на основе эфира малеиновой кислоты и α -оксипропилдиметилсилоксана при соотношении 2:1, акриловой кислоты и 1-октадекана [7, 8] повышает водостойкость и эластичность кожевенного материала. Жированием полуфабриката хромового дубления в присутствии 20% раствора продуктов взаимодействия аминспирта с жирными кислота-

ми растительных масел фракции C_{12-22} и борной кислоты при их мольном соотношении 2:1:1 в минеральном масле [9] достигается повышение гигиенических свойств гидрофобных кож.

Несмотря на большое количество приведенных в литературе гидрофобизирующих реагентов, в технологиях используется ограниченное их количество, причем в отечественных технологиях применяются материалы преимущественно импортного производства. Поскольку химический состав таких реагентов, в основном, неизвестен, то эффективное их использование существенно усложняется. В связи с этим появляется настоятельная необходимость в разработке новых отечественных гидрофобизирующих материалов на основе экологически безопасных реагентов.

3. Постановка задания. В данной работе приведены результаты исследования влияния разработанной композиции на основе алкен-малеианатного полимера на потребительские свойства кожевенного материала в процессе его эксплуатации.

4. Объекты и методы исследования. Исследованию подвергались образцы кож хромового дубления толщиной 1,2-2,4 мм, полученные из сырья крупного рогатого скота – яловки массой 22 кг, технология изготовления которых приведены ранее [10], причем гидрофобизирующая композиция имеет соотношение алкен-малеианатного полимера и рыбьего жира 2:1. Образцы вариантов обработки 1 и 2 имели соответственно толщины 1,8 и 2,4 мм. Вариант 3 был контрольным с толщиной 1,8 мм, который получен по той же технологии, но с использованием состава жирующей композиции при соотношении компонентов: рыбий жир / сульфитированный рыбий жир / синтетический жир (ГОСТ 11010-84), как 1:4:5. Для циклических испытаний жесткости и упругости также использовали как гидрофобизированные, так и контрольные образцы кож толщиной 1,2 мм. Все образцы подвергались 10-кратному обводнению в течение 24 часа при температуре 20 ± 3 °C, высушиванию в свободном состоянии – 24 часа при 20 ± 3 °C с последующим выдерживанием в нормальных условиях в течение такого же времени.

Химический состав кож, их сорбционно-диффузионные и физико-механические характеристики определяли по стандартным методикам. Водопомоканье кож в динамических условиях определяли на образцах размером 80x90 мм с использованием прибора ПВД-2 (РФ) и фирмы «Giuliani» (Италия) при скоростях деформации соответственно 24, 70, 120 и 52 мин⁻¹. Испытания на сферическое растяжение полученных кож проводили на приборе ПОИК (Украина) с использованием пуансона радиусом полусферы 5 мм [11]. Определение показателей жесткости и упругости при многократном обводнении-высушивании образцов кож проводили на приборе ПЖУ-12М (РФ) [12]. При этом образцы имели размер 20x(70, 95, 160) мм.

5. Химический состав и сорбционно-диффузионные свойства кож.

Предложенный способ гидрофобизации обеспечивает глубокое проникновение веществ, которые входят в состав гидрофобизирующей эмульсии. С целью определения содержания оксида хрома (цпц), веществ экстрагированных органическими растворителями (жировых) и минеральных веществ был проведен послойный анализ гидрофобизированных образцов кож толщиной 2,4 мм (табл. 1). Рассматривая влияние толщины кожевенных материалов на его химический состав можно отметить, что экспериментальные данные отличаются только количеством несвязанных жировых веществ, причем максимальное их количество соответствует образцу меньшей толщины.

В результате послойного исследования кож установлено, что содержание несвязанных жировых веществ больше всего имеется в лицевом слое, а меньше всего, как и связанных, в среднем. Такое распределение жировых веществ обусловлено структурными особенностями лицевого слоя после удаления волосяного покрова при химическом разрушении луковиц волоса, расположенных в сосочковом слое. Содержание связанных жировых веществ в этом слое в 2,2 раза меньше по сравнению с экстрагированными органическими растворителями, но в 1,9 раза больше, чем у контрольных образцов (вариант 3). Полученный результат может быть обусловлен более эффектив-

ной диффузией компонентов разработанной композиции в структуру кожевенного полуфабриката и последующим активным взаимодействием со структурированными макромолекулами коллагена. Аналогичным образом наблюдается распределение оксида хрома (цпц) по слоям гидрофобизированного образца.

Характер изменения пористости в зависимости от состава жировой композиции указывает на то, что использование гидрофобного композита на основе алкен-малеината способствует формированию более развитой волокнистой структуры по сравнению с контрольным вариантом жирования (табл. 2). Это объясняется увеличением объемного выхода кожевенного полуфабриката на 17–24% по сравнению с образцами варианта 3 и обусловлено сохранением разделенной волокнистой структуры натурального материала после удаления из него влаги.

Существенное увеличение воздухопроницаемости гидрофобизированных кож по сравнению с контрольным образцом в 2,1–2,2 и 1,2–1,5 раза соответственно для толщины 1,8 и 2,4 мм свидетельствует о наличии значительного количества сквозных пор. Более высокая воздухопроницаемость кож с бахтармянной стороны по сравнению с контрольным образцом указывает на повышенную пористость бахтармянного слоя гидрофобизированных кож.

Наблюдаемый эффект паропроницаемости гидрофобизированных образцов кож по сравне-

Таблица 1 – Химический состав кож для верха обуви

Показатель	Вариант обработки			Слой кожи		
	1	2	3	лицевой	средний	бахтармянный
Толщина, мм	1,8	2,4	1,8	0,8	0,8	0,8
Массовое содержание, %, влаги	11,26	11,98	12,32	11,98	11,98	11,98
– оксида хрома	4,38	4,32	4,43	4,49	3,21	4,18
– золы	6,53	6,36	6,18	6,17	5,93	6,49
– веществ экстрагированных органическими растворителями	9,12	8,37	8,34	9,93	4,86	7,97
– связанных жировых веществ	4,18	4,08	2,42	4,57	2,03	3,73
– гольевого вещества	60,66	62,53	64,36	—	—	—

Примечание. Массовый состав компонентов кожи приведен в пересчете на абсолютно сухое вещество.

Таблица 2 – Сорбционно-диффузионные свойства кож для верха обуви

Показатель	Вариант обработки		
	1	2	3
Пористость, %	55,0	57,0	51,0
Объемный выход, %	253,0	270,0	217,0
Паропроницаемость, мл/см ³ ·час, со стороны			
– бахтармянной	11,2	6,1	14,0
– лицевой	2,3	1,9	3,9
Воздухопроницаемость, мл/см ³ ·час, со стороны			
– бахтармянной	790,0	540,0	370,0
– лицевой	630,0	360,0	290,0
Гигроскопичность, %	12,1	13,3	11,7
Влагоотдача, %	5,3	4,9	2,6

нию с кожей варианта 3 может быть обусловлено более усложненным механизмом транспортировки водяных паров, в основе которого лежат последовательные процессы конденсации и испарения паров воды. Это может свидетельствовать о наличии значительного количества пор меньшего радиуса у образцов варианта 1, облегчающих процесс конденсации паров воды, с одной стороны, и затрудняющих их транспортировку через толщу образца, с другой стороны, что подтверждено характером зависимости паропроницаемости от толщины образца.

Особенности пористой структуры образцов вариантов обработки 1 и 2 объясняют характер изменения гигроскопичности и влагоотдачи гидрофобизированного кожевенного материала, которые зависят от толщины и состава жирующей композиции. Так, влагоотдача кожевенного материала, жируемого гидрофобизирующим алкен-малеиновым композитом в 1,9–2,0 раза превышает образцы кож контрольного варианта обработки.

Скорость деформирования гидрофобного кожевенного материала существенно влияет на его влагопоглощение и проникновение воды через объем

образца (рис. 1). При этом увеличение скорости деформирования в пять раз, сопровождается уменьшением времени водопроницаемости в 1,8 раза для образцов толщиной 1,8 мм и в меньшей степени это характерно для образцов большей толщины.

Водопроницаемость при минимальной и максимальной скоростях деформирования (двойных ходов подвижного зажима прибора) по сравнению с контрольным кожевенным материалом уменьшается соответственно в 46–54 и 36–42 раза. Величина скорости деформирования образцов проявляется в значительно меньшей степени на водопроницаемости контрольных кож вследствие повышенной их гидрофильности в результате обработки жирующей композицией, молекулы которой содержат сульфогруппы.

Аналогичным образом изменяется намокаемость гидрофобизированных образцов кож, которые поглощают незначительное количество воды в течение пяти часов контакта с водой, в то время как образцы контрольной обработки превосходят этот показатель только в течение первого часа в 11–14 раз (рис. 2). Со временем эта разница увеличивается и через восемь часов кожи, получен-

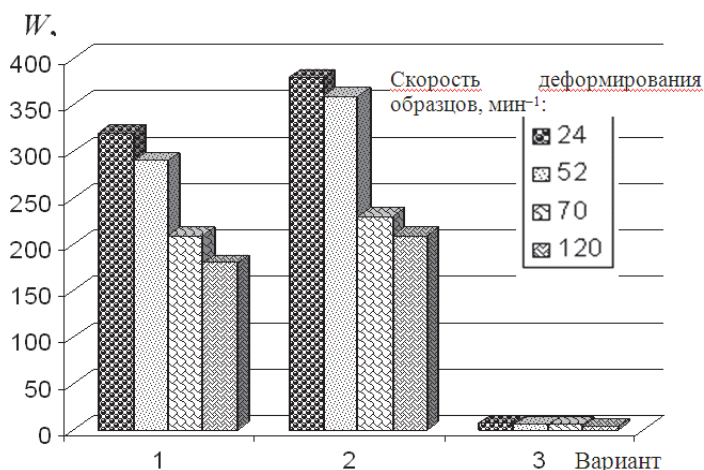


Рисунок 1 – Водопроницаемость (W) кожевенного материала в динамических условиях при разных скоростях деформирования образцов кож

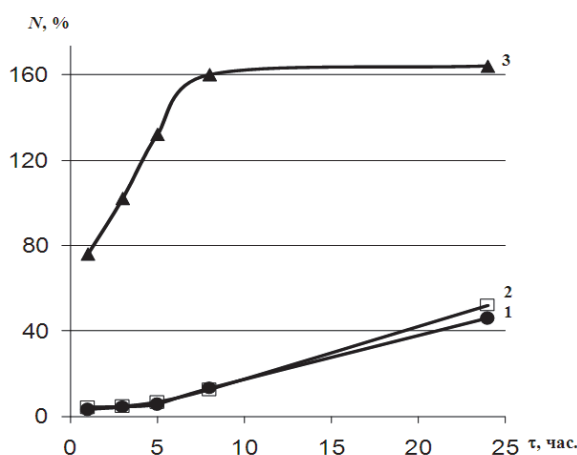


Рисунок 2 – Кинетика намокаемости (N) кожевенного материала вариантов обработки 1–3

ные по контрольной технологии, поглощают максимальное количество воды, в отличие от плавного поглощения воды кожей материалом гидрофобизированным алкен-малеиновым композитом.

Таким образом, объемная гидрофобизация кожевенных материалов разной толщины алкен-малеиновым композитом придает им повышенную водостойкость по сравнению с материалом контрольной обработки с использованием известного жирующего состава. При этом благодаря сохранению хорошо сформированной пористой структуры полученного гидрофобизированного натурального материала, его санитарно-гигиенические свойства остаются достаточно высокими.

6. Физико-механические свойства гидрофобизированных кож. Получить объективную информацию о потребительских свойствах кожевенных материалов возможно в результате проведения их под воздействием различных внешних факторов, таких как вода, сложные деформации, в том числе циклического и комбинированного характера. Результаты исследования физико-механических свойств в зависимости от состояния образцов кож представлены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что после увлажнения образцов гидрофобизированных кож, их механическая прочность снижается в среднем на 11–13%, в то время как деформационные характеристики повышаются на 17–21%, а упругое удлинение несколько понижается. Это обусловлено пластифицирующим влиянием влаги на структуру дермы.

При сложной деформации образцов кож – сферическом растяжении прочность кож, их лицевого слоя и удлинение изменяются аналогичным образом (табл. 4). При этом меридиональное уд-

линение увлажненных образцов кож увеличивается на 13–15%, а после высушивания как прочность, так и удлинение практически соответствуют исходным значениям физико-механических показателей образцов.

Результаты исследования жесткости (Ж) и упругости (У) гидрофобизированных образцов разной длины и толщины кож при циклическом обводнении (табл. 5) показывают, что с увеличением длины образца одинаковой толщины жесткость уменьшается в 3,8–6,1 раз, причем наибольшие изменения касаются толщины 1,8 мм. При этом упругость увеличивается лишь в 0,09–0,18 раза.

В обводненном состоянии контрольные образцы становятся более упругими. При циклическом увлажнении упругость и жесткость кож понижаются в большей степени для образцов меньшей длины, а с уменьшением толщины эта разность уменьшается. Поэтому для объективной оценки жесткости и упругости кожевенных материалов можно рекомендовать проводить испытания при использовании прибора ПЖУ-12М на образцах длиной 70 мм.

Из полученных данных следует, что образцы гидрофобизированных кож после циклического обводнения-высушивания характеризуются снижением жесткости, в то время, как образцы контрольного варианта кож – ее повышением, а следовательно и понижением эластических свойств. Это можно объяснить пластифицирующим влиянием в контрольных образцах молекул воды, действующих на гидрофильные структурные элементы дермы и появлением между ними после высушивания образцов дополнительных водородных связей. Гидрофобизированные кожи после циклического увлажнения-высушивания восстанавли-

Таблица 3 – Физико-механические свойства кож при одноосном растяжении

Показатель	Вариант обработки кожи в состоянии					
	сухом			мокроем		
	1	2	3	1	2	3
Предел прочности при растяжении, МПа	22,0	25,5	23,2	20,3	23,0	20,5
Напряжение при появлении трещин лицевого слоя, МПа	22,0	25,0	21,0	19,3	22,5	18,2
Удлинение, %, при нагрузке 9, 81 МПа	36,0	34,0	37,0	39,0	37,8	42,0
– при разрыве	46,0	43,0	55,0	54,0	52,0	63,0
– остаточное	8,7	9,9	10,2	18,3	21,4	22,1
– упругое	37,3	33,1	44,8	35,7	30,6	40,9

Таблица 4 – Физико-механические свойства кож при сферическом растяжении

Показатель	Вариант обработки кожи в состоянии								
	сухом			мокроем			высушенном		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Предел прочности, Н	580	720	540	545	680	475	570	710	560
Предел прочности лицевого слоя, Н	580	710	430	510	630	380	580	710	420
Меридиональное удлинение, %, при:									
– появлении трещин лицевого слоя	57,0	48,0	32,0	66,0	58,0	34,0	62,0	48,8	30,0
– прорыве кожи	59,0	52,0	43,0	67,0	60,0	49,0	58,0	54,0	43,0

Таблица 5 – Жесткость и упругость кож после циклического обводнения-высушивания

Толщина кожи, мм	Длина, мм	Состояние кожи					
		сухое		обводненное		после высушивания	
		Ж, сН	У, %	Ж, сН	У, %	Ж, сН	У, %
2,4	70	529	90	460	76	498	84
	95	238	82	199	73	213	75
	160	110	78	90	71	98	74
1,8	70	316	92	268	66	287	76
	95	109	83	92	68	104	76
	160	44	78	36	73	42	73
1,2	70	107	76	78	69	89	74
	95	51	72	42	66	47	69
	160	19	70	14	63	17	67
1,2 (контрольные)	70	127	75	75	82	136	85
	95	76	71	38	75	103	76
	160	33	68	20	71	38	73

ливают физико-механические характеристики, в то время как кожи, полученные с использованием сульфитированного рыбьего жира, претерпевают более глубокие структурные изменения, что и проявляется в тенденции к увеличению их жесткости и упругости.

7. Выводы

1. Исследовано комплекс потребительских свойств кож, полученных по технологии объемного жирования-гидрофобизации с использованием алкен-малеинатного композита.

2. Показано, что гидрофобизация кож алкен-малеинатным композитом обеспечивает увеличение водостойкости кожевенных материалов в динамических условиях в 36–54 раза в зависимости от их толщины при увеличении воздухопрони-

цаемости в 1,5–2,1 раза по сравнению с кожей, полученными по контрольной технологии.

3. Установлено, что физико-механические свойства кож, полученных с применением алкен-малеинатного композита, имеют более высокие показатели и лучшую восстанавливаемость структуры и свойств при моделировании режима эксплуатации обувных материалов по сравнению с контрольными образцами и отвечают техническим условиям стандартов на кожу для верха обуви ГОСТ 939-88 и ДСТУ 2726-94.

4. Полученные результаты дают основание рекомендовать использование алкен-малеинатного композита в технологии получения гидрофобизированных кожевенных материалов для верха обуви не только бытовой но и специального назначения.

Список используемых источников:

- Захаров С.В. Влияние фосфорорганических добавок на гидрофобные свойства кожи / С.В. Захаров, Л.В. Слободских, Н.В. Вахромеева [и др.] // Кожевенно-обув. пром-сть. – 1998. – № 2. – С. 28–29.
- Зурабян К.М. Разработка состава для гидрофобной обработки кож / К.М. Зурабян, И.Е. Богданова, Н.В. Вахромеева [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1995. – № 5-6. – С. 33–35.
- Низамова З.К. Оценка эффективности препаратов для поверхностной гидрофобизации спилка / З.К. Низамова, М.В. Калинин, Н.В. Евсюкова [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 18–19.
- Пат. 2000332 РФ, С 14 С 9/00. Способ гидрофобизации кож / Ермоленко Н.В., Платонов В.Е., Гурьянова Т.И. [и др.]; заявл. 05.02.91; опубл. 07.09.93, Бюл. № 33–36.
- Ермоленко Н.В. О влиянии фторсодержащего соединения на гидрофобные свойства кожи / Н.В. Ермоленко // Кожевенно-обувная промышленность. – 2003. – № 3. – С. 30–31.
- Pat. С 08 G 77/38. Neue polycarboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate und deren Verwendung zur Behandlung von Leder / Maurer T., Htrwerth S., Konig F., Stadtmuller S.: заявл. 13.09.06; опубл. 27.03.08 // РЖХ. – 2009. – № 20. – Реф. 181.
- Dahmen K. Use of siloxane copolymers for treating leather and pelts / K. Dahmen, R. Mertens // Leather Sci. Abstr. – 1995. – № 1. – С. 9–10.
- Kovacevic V. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene / V. Kovacevic, R. Babic // Koza i obuca. – 1993. – 42. – № 11–12. – С. 127–128.
- Пат. № 2404260 РФ, С 14 С 13/00. Способ выработки гидрофобных кож / Студеникин С. И., Яковлев К. П., Богомолов В. Г. И [др.]; заявл. 06.11.09; опубл. 20.11.10.

10. Пат. на КМ № 70418 Україна, МПК С 14 С 3/00. Спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації шкіри / Лщук В.І., Данилкович А.Г., Омельченко Н.В., Лисенко Н.В.; заявл. 24.11.11; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11.

11. Ягода Л.А. Прибор и методика испытаний кожи / Л.А. Ягода, В.С. Островский // Кожевенно-обувная промышленность. – 1978. – № 7. – С. 52–55.

12. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения гибкости, жесткости и упругости [Текст]: ГОСТ 8977-74. – [Введ. 1975-07-07]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – с. 8.

References:

1. Zaharov S.V. Vlijanie fosfororganicheskikh dobavok na gidrofobnye svojstva kozhi / S.V. Zaharov, L.V. Slobodskih, N.V. Vahromeeva [i dr.] // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 1998. – № 2. – С. 28–29.

2. Zurabjan K.M. Razrabotka sostava dlja gidrofobnoj obrabotki kozh / K.M. Zurabjan, I.E. Bogdanova, N.V. Vahromeeva [i dr.] // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 1995. – № 5-6. – С. 33–35.

3. Nizamova Z.K. Ocenka jeffektivnosti preparatov dlja poverhnostnoj gidrofobizacii spilka / Z.K. Nizamova, M.V. Kalinin, N.V. Evsjukova [i dr.] // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 2012. – № 2. – С. 18–19.

4. Pat. 2000332 RF, S 14 S 9/00. Sposob gidrofobizacii kozh / Ermolenko N.V., Platonov V.E., Gur'janova T.I. [i dr.]; zajavl. 05.02.91; opubl. 07.09.93, Bjul. № 33–36.

5. Ermolenko N.V. O vlijanii ftorsoderzhashhego soedinenija na gidrofobnye svojstva kozhi / N.V. Ermolenko // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 2003. – № 3. – С. 30–31.

6. Pat. S 08 G 77/38. Neue polycarboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate und deren Verwendung zur Behandlung von Leder / Maurer T., Htrrwerth S., Konig F., Stadtmuller S.: zajavl. 13.09.06; opubl. 27.03.08 // RZhH. – 2009. – № 20. – Ref. 181.

7. Dahmen K. Use of siloxane copolymers for treating leather and pelts / K. Dahmen, R. Mertens // Leather Sci. Abstr. – 1995. – № 1. – С. 9–10.

8. Kovacevic V. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene / V. Kovacevic, R. Babic // Koza i obuca. – 1993. – 42. – № 11–12. – С. 127–128.

9. Pat. № 2404260 RF, S 14 S 13/00. Sposob vyrabotki gidrofobnyh kozh / Studenikin S.I., Jakovlev K.P., Bogomolov V.G. I [dr.]; zajavl. 06.11.09; opubl. 20.11.10.

10. Пат. на КМ № 70418 Україна, МПК S 14 S 3/00. Спосіб емул'сійного зhirування-гідрофобізації шкіри / Лшхук В.І., Данилкович А.Г., Омел'ченко Н.В., Лисенко Н.В.; заявл. 24.11.11; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11.

11. Jagoda L.A. Pribor i metodika ispytanij kozhi / L.A. Jagoda, V.S. Ostrovskij // Kozhevenno-obuvnaja promyshlennost'. – 1978. – № 7. – С. 52–55.

12. Kozha iskusstvennaja i plenochnye materialy. Metody opredelenija gibkosti, zhestkosti i uprugosti [Текст]: GOST 8977-74. – [Введ. 1975-07-07]. – М.: ИПК Издател'ство standartov, 1998. – с. 8.

Матеріал посту́пил в редакцію: 15.12.2014 г.