

## Badania wpływu naturalnych napelnaczy mineralnych na właściwości skór wyprawionych przeznaczonych do produkcji obuwia bezpiecznego

### Studies on the effect of natural mineral fillers on the properties of leathers intended for safety footwear

Oksana Kozar<sup>1</sup>, Katarzyna Ławińska<sup>2\*</sup>, Barbara Wionczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mukachevo State University, Mukachevo, Ukraina

<sup>2</sup> Instytut Przemysłu Skórzanego, ul. Zgierska 73, 91 – 462 Łódź, Polska

\*e-mail: k.lawinska@ips.lodz.pl

#### Streszczenie

Zbadano i porównano niektóre parametry chemiczne, fizyko-mechaniczne i higieniczne skór obuwiowych (wierzchnich i podszewkowych) z wypełnieniem opartym na naturalnych kompozytach mineralnych: zeolicie (MDZ), montmorylonicie (MDM) oraz ich mieszaninie (MDM/MDZ) z wartościami takich samych parametrów wyznaczonych dla skór odniesienia („control”) z wypełnieniem Tanicor FTG. Badania wykazały, że zastosowanie łatwo dostępnych, tanich wypełniaczy mineralnych nie obniża jakości badanych skór. Zatem, wykorzystanie materiałów kompozytowych opartych na surowcach mineralnych do modyfikowania struktury skóry może być nowym kierunkiem rozwoju technologii wyprawy skór przeznaczonych na obuwie bezpieczne, zawodowe.

#### Summary

Some chemical, physical-mechanical, and hygienic parameters for footwear leathers (upper, lining) with natural, mineral filling: zeolite (MDZ), montmorillonite (MDM), and their mixture (MDM/MDZ) were determined and compared with the same parameters established for control leathers containing Tanicor FTG as a filling. The studies indicated that modification of tested leathers by the easily accessible, cheaper, mineral filling did not negatively affect and make worse their quality. Then, the application of composite materials based on the natural minerals for modification of leather structure may be a new direction of development for the technology of processing leather intended for safety footwear.

---

**Słowa kluczowe:** skóra, obuwie, zeolit, montmorylonit.

**Key words:** leather, shoes, zeolite, montmorillonite.

---

#### 1. Wstęp

Najpowszechniej produkowanym asortymentem skór gotowych są skóry przeznaczone na wierzchy obuwia [1,2]. Zgodnie z danymi GUS w Polsce w 2014 roku produkcja obuwia z wierzchami wykonanymi ze skóry wyniosła 14970 tys. par. Pochodzenie skór oraz zastosowana technologia ich wyprawy są bardzo ważne dla producenta z uwagi na właściwości użytkowe produkowanego z nich wyrobu. Dobre materiały wierzchnie na obuwie mają za zadanie nie tylko odprowadzanie pary wodnej wytworzonej przez stopę, ale również jej ochronę przed działaniem czynników zewnętrznych, takich jak niska oraz wysoka temperatura lub woda [3]. Muszą one, zatem dobrze odprowadzać parę wodną wydzielaną przez stopy i utrudniać dostęp wody zewnętrznej do stopy [4]. Bardzo ważny jest dobór odpowiedniego materiału,

z którego wykonane będzie obuwie. Zastosowanie nowoczesnych materiałów tekstylnych pozwala na skuteczną izolację stopy od otoczenia. Jednocześnie, właściwości tych materiałów pozwalają na zachowanie odpowiedniego mikroklimatu otoczenia stopy w obuwiu, korzystnego z punktu widzenia zdrowotności stóp [5]. Różnorodność konstrukcji obuwia sprawia, że zakres wymagań dotyczących obuwia i metod jego badania jest bardzo szeroki [6, 7]. Obuwie specjalistyczne powinno spełniać, oprócz wymagań ujętych w normach przedmiotowych, m.in. w PN-EN ISO 20345:2012, PN-EN ISO 20347:2012, PN-EN ISO 20349:2012, również określone wymagania wynikające ze specyfiki wykonywanych czynności i warunków pracy [8, 9]. Zwiększający się zakres stosowania i użytkowania obuwia specjalnego oraz dążenie do poprawy jego

funkcjonalności, zachęcają do poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych w tej dziedzinie. Rosnące wymagania konsumentów dotyczące, jakości obuwia oraz obecność dużej konkurencji na rynku docelowym, skłaniają producentów do stosowania nowych materiałów, technologii oszczędzających zasoby, metod poprawiających wydajność i właściwości użytkowe produktów skórzanych [10, 11]. Zwraca się również uwagę na aspekt środowiskowy, w tym na ilość i skład odpadów garbarskich. Dąży się do poszukiwania naturalnych substytutów związków chemicznych stosowanych w procesie wyprawy skór na różnych jej etapach [12-14]. Garbarze na całym świecie szukają alternatywy dotyczącej przyjaznych, ekologicznych procesów wyprawy skór [15, 16]. Jednym z kierunków badań uwzględniających aspekt środowiskowy oraz ekonomiczny jest modyfikowanie struktury skóry przy zastosowaniu materiałów kompozytowych na bazie minerałów naturalnych.

Specyficzne warunki pracy żołnierzy, ratowników, pracowników obrony cywilnej, straży pożarnej wymagają polepszonych właściwości obuwia ze względu na m.in. znaczne obciążenia dynamiczne, długoterminowe używanie (ponad 16 godzin) i duże wahania temperatury. Niezgodność właściwości materiałów obuwicznych z ich przeznaczeniem funkcjonalnym może skutkować utratą właściwości ochronnych obuwia, zmniejszeniem ochrony osobistej, obniżeniem właściwości higienicznych, co może doprowadzić do przerwania mikroklimatu wewnątrz buta [17].

Celem badań prezentowanych w niniejszej pracy jest porównanie i ocena niektórych właściwości chemicznych, higienicznych i fizyko-mechanicznych skór obuwiowych wierzchnich i podszewkowych, które otrzymano w takich samych procesach wyprawy: z zastosowaniem i bez zastosowania wypełniaczy mineralnych (zeolitu, montmorylonitu i/lub ich mieszaniny).

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiał do badań

W badaniach wykorzystano skóry obuwiowe wierzchnie i podszewkowe otrzymane z garbowania chromowego, skórę bydlęcą o grubości 1,2–1,4 mm oraz 1,1–1,3 mm i skórę świńską o grubości 0,6–0,8 mm.

Do modyfikowania struktury skóry przeznaczonej na obuwie bezpieczne użyto materiału kompozytowego złożonego z dwóch naturalnych komponentów, tj. zeolitu i montmorylonitu. Modyfikację (dyspersję) minerałów wykonano przy zastosowaniu heksametafosforanu sodu ( $\text{NaPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) w ilości 10% w stosunku do masy suchego minerału. Stężenia modyfikowanych minerałów (MDM-montmorillonit

oraz MDZ-zeolit) w dyspersji wynosiły od 3% do 4%. W procesie napełniania i dogarbowania półfabrykatów skórzanych, drogi wypełniacz Tanicor FTG Clariant Polska zastąpiono modyfikowanymi minerałami MDZ oraz MDM. Skóry z wypełnieniem Tanicor FTG są skórą odniesienia (próbka „control”). Wykorzystanie kompozytów mineralnych opartych na zeolicie i montmorylonicie, uzasadnione jest ich łatwą dostępnością i nieograniczoną ilością na Ukrainie oraz niską ceną.

Zeolity należą do minerałów glinokrzemianowych o postaci kryształów. Podczas ogrzewania do temperatury ok. 400 °C oddają zawartą w nich wodę bez zniszczenia struktury kryształów, a umieszczenie w wilgotnym środowisku powoduje ich ponowne uwodnienie, zaś utracone kationy mogą zostać zastąpione innymi. Wolne przestrzenie strukturalne pozostawione przez cząsteczki wody, mogą być wypełnione przez inne cząsteczki lub jony. Ze względu na specyficzne cechy strukturalne zeolity są wykorzystywane w różnych działach przemysłu chemicznego, np. przy produkcji proszków do prania, przy produkcji nawozów mineralnych. Podstawową jednostką budulcową zeolitów są tetraedry  $\text{AlO}_4$  oraz  $\text{SiO}_4$ , które tworzą trójwymiarowe struktury połączone atomami tlenu.

Montmorylonity to minerały z grupy krzemianów (minerałów ilastych). Tworzą drobne, łuskowate kryształy o średnicy poniżej 1  $\mu\text{m}$ . Stanowią one ważny surowiec, m.in. przemysłu ceramicznego, papierniczego, farmaceutycznego, chemicznego i spożywczego. Są składnikiem nawozów mineralnych, płuczki wiertniczej, używane są przy rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi [18]. Krzemiany warstwowe stanowią ważną grupę nanododatków, a wśród nich szczególne znaczenie mają stosowane najczęściej montmorylonit, hektorit i saponit [19, 20].

### 2.2. Metody badań

W celu oceny cech funkcjonalnych skór z wypełnieniem mineralnym opartym na zeolicie, montmorylonicie i ich mieszaninie, wykonano badania wybranych właściwości higienicznych oraz fizyko-chemicznych otrzymanych skór. Badania wykonano zgodnie z metodami zamieszczonymi w aktualnych normach oraz Procedurach Badawczych, w akredytowanych laboratoriach Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi, tj. Laboratorium Garbarstwa, Laboratorium Obuwia (certyfikat akredytacji Nr AB 033 wydany przez Polskie Centrum Akredytacji) oraz Laboratorium Badań Środowiska (certyfikat akredytacji Nr AB 062 wydany przez Polskie Centrum Akredytacji).

Dla próbek skór z różnym wypełnieniem wyznaczono zawartość ekstrahowalnych metali szkodliwych dla zdrowia i formaldehydu (PN-EN ISO 17075:2009, PN-

EN ISO 17226-2:2009), absorpcję wody i czas przenikania wody w warunkach dynamicznych (PN-EN ISO 5403-1:2012), a także przepuszczalność pary wodnej i współczynnik pary wodnej (PN-EN ISO 20344:2012). Wyznaczono również odporność na ciepło, odporność na przepalanie, odporność na wielokrotne zginanie (PN-EN ISO 17227:2005, PN-76/O-91141, PN-EN ISO 5402-1:2012, PN-EN ISO 17694:2016-08), wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie maksymalne, wydłużenie przy 10MPa (PN-EN ISO 3376:2012) oraz odporność na kontakt z gorącą powierzchnią dla różnych temperatur (PN-EN ISO 20344:2012) [25-37].

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Badania zawartości formaldehydu i metali szkodliwych dla zdrowia ekstrahowalnych ze skór przeznaczonych na wierzchy i podszewki obuwia bezpiecznego wykonano w Laboratorium Garbarstwa oraz Laboratorium Badań Środowiska Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi.

Zawartości substancji szkodliwych (Tab.1) oznaczone w badanych skórkach z wypełnieniem mineralnym nie przekraczają wartości dopuszczalnych podanych w OEKO TEX Standard 100 z 2014 roku, co umożliwia wykorzystanie tych skór do produkcji obuwia technologią przyjazną dla środowiska.

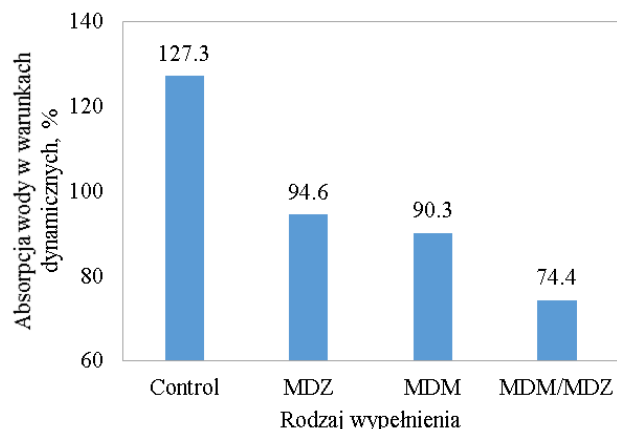
**Tabela 1. Zawartości formaldehydu i metali szkodliwych dla zdrowia ekstrahowalnych ze skór z różnym wypełnieniem.**

[mg/kg]	Control	MDZ	MDM	$\frac{MDM}{MDZ}$
Cr(VI)	< 3	< 3	< 3	< 3
Formaldehyd	10,0*	10,8*	12,4*	10,3*
Sb	< 30	< 30	< 30	< 30
As	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cd	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Co	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Cu	< 50,0	< 50,0	< 50,0	< 50,0
Ni	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Hg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

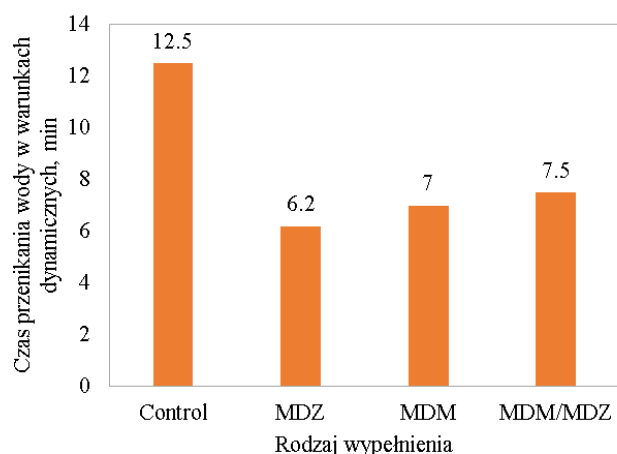
\*w przeliczeniu na masę próbki skóry o wilgotności 0%.

W kolejnych etapach wykonano badania wybranych właściwości higienicznych i fizyko-mechanicznych skór z wypełnieniem mineralnym na bazie zeolitu i montmorylonitu.

#### 3.1. Badania właściwości higienicznych



**Rysunek 1. Absorpcja wody w warunkach dynamicznych wyznaczona dla skór z różnym wypełnieniem (amplituda 15%).**



**Rysunek 2. Czas przenikania wody w warunkach dynamicznych wyznaczony dla skór z różnym wypełnieniem.**

**Tabela 2. Parametry właściwości higienicznych skór z różnym wypełnieniem**

	Przepuszczalność pary wodnej [mg/cm <sup>2</sup> h]	Współczynnik pary wodnej [mg/cm <sup>2</sup> ]
Control	10,0	87,7
MDZ	8,5	79,4
MDM	10,8	94,5
MDM/MDZ	9,4	82,4

Wyniki badań (Rys.1) wskazują, że zastosowanie wypełnienia mineralnego zmniejsza zdolność badanych skór do absorbowania wody, co jest czynnikiem korzystnym. Jednak, z rysunku 2 widać, że dodatek wypełniaczy mineralnych obniża czas przemakania badanych skór i tym samym pogarsza ich wodoodporność. Ponadto, widoczne jest (Rys.1 i 2), że w przypadku tych właściwości, najmniej korzystnym wypełnieniem jest kompozyt oparty na zeolicie.

Natomiast, pokazane w tabeli 2 parametry przepuszczalności pary wodnej wyznaczone dla skór z wypełnieniem mineralnym mają wysokie wartości i różnią się w niewielkim stopniu od wskaźników wyznaczonych dla skór z wypełnieniem Tanicor FTG. Innymi słowy, rodzaj zastosowanego wypełnienia ma niewielki, a w przypadku MDM dodatni, wpływ na wartości przepuszczalności i współczynnika pary wodnej badanych skór. Zatem, wyznaczone parametry (Tab.2) wskazują, że skóry z wypełnieniem mineralnym mają bardzo dobre właściwości higieniczne i mogą być stosowane do produkcji obuwia bezpiecznego.

### 3.2. Badania właściwości fizyko-mechanicznych

Mając na uwadze fakt, że zastosowanie wypełnienia mineralnego w technologii wyprawy skór, dedykowane jest dla obuwia bezpiecznego, wyznaczono parametry wybranych właściwości fizyko-mechanicznych, które powinny być brane pod uwagę przy ocenie jakości skór przeznaczonych do produkcji tego obuwia. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 3-5 i na rysunkach 3-5.

**Tabela 3. Odporność termiczna i odporność na wielokrotne zginanie skór z różnym wypełnieniem.**

	Control	MDZ	MDM	$\frac{MDM}{MDZ}$
Odporność na ciepło (200°C, 15min) [%]	20,7	16,1	21,8	8,7
Odporność na przepalanie [s/mm]	9,58	6,10	6,54	8,83
Odporność powłoki na wielokrotne zginanie w T <sub>1</sub> [po 100 tys. cykli]	X	X	X	X
Odporność powłoki na wielokrotne zginanie w T <sub>2</sub> [po 15 tys. cykli]	X	X	X	X

T<sub>1</sub> = 23 ± 2 °C, T<sub>2</sub> = -15 °C, X – brak pęknięć.

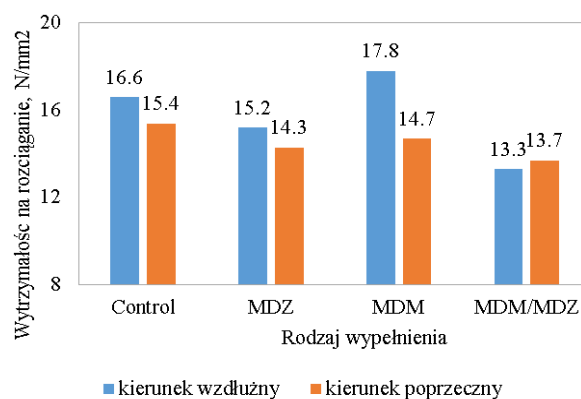
Z tabeli 3 widać, że skóry z wypełnieniem mineralnym na bazie zeolitu są bardziej odporne na działanie temperatury 200 °C od skór z wypełnieniem MDM oraz od próbki „control”. Jednak, największą odporność na tę temperaturę wykazują skóry z wypełniaczem opartym na mieszaninie minerałów: montmorylonitu i zeolitu. W tym przypadku, zmiana wymiarów liniowych badanej próbki skóry pod wpływem temperatury 200 °C jest o około 12% mniejsza od

zmiany wymiarów próbki skóry z wypełnieniem Tanicor FTG i świadczy o wzroście stabilności termicznej skór z wypełnieniem MDZ/MDM.

Wzrost stabilności termicznej skóry modyfikowanej MDZ i MDM może wynikać z dodatkowych wiązań międzycząsteczkowych powstających pomiędzy strukturą kolagenu i składnikami mineralnymi [21, 22]. Wyniki odporności na przepalanie (Tab.3) wskazują, że skóry z wypełnieniem mineralnym opartym tylko na zeolicie lub tylko na montmorylonicie ulegają przepaleniu znacznie szybciej niż próbka „control”. Natomiast, skóry modyfikowane mieszaniną obu tych minerałów przepalają się dłuższym czasie, który jest porównywalny z czasem próbki „control”. Stąd wniosek, że skóry z wypełniaczem opartym na mieszaninie MDZ i MDM mają podobną odporność na przepalanie oraz zwiększoną stabilność cieplną w porównaniu do skór z wypełnieniem Tanicor FTG.

Badania odporności na wielokrotne zginanie powłoki wykończeniowej skór z różnym wypełnieniem (Tab.3) wykazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego wypełnienia (MDZ, MDM, Tanicor FTG) powłoka tych skór nie ulega uszkodzeniu po określonej, wymaganej liczbie cykli zgięć, zarówno w temperaturze 23 ± 2 °C, jak i w temperaturze ujemnej. Zatem, badane skóry spełniają wymagania stawiane skórkom przeznaczonym na obuwie bezpieczne.

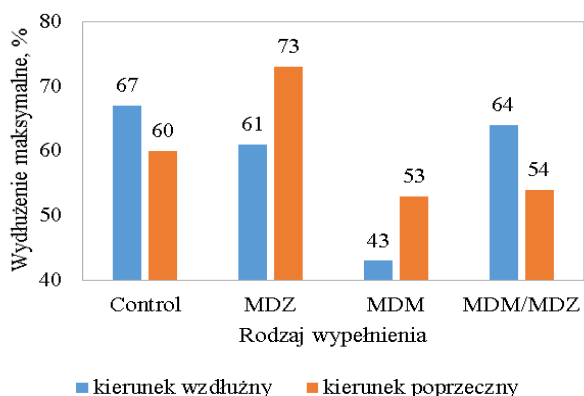
Dla badanych skór z różnym wypełnieniem wyznaczono także wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie maksymalne (przy zerwaniu) i wydłużenie przy 10 MPa. Wyniki przedstawiono na rysunkach 3-5.



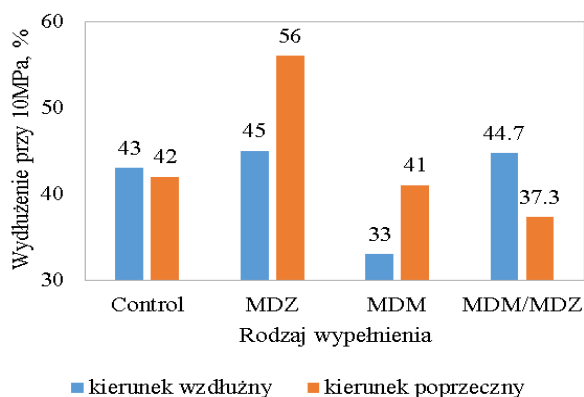
**Rysunek 3. Wytrzymałość na rozciąganie skór z różnym wypełnieniem, wyznaczona w dwóch kierunkach.**

Z rysunku 3 widać, że największą wytrzymałość na rozciąganie, wyznaczoną wzdłuż linii grzbietowej skóry, mają próbki z wypełnieniem opartym na montmorylonicie. Wytrzymałość wyznaczona dla próbek skór wyciętych w poprzek linii grzbietowej zależy w niewielkim stopniu od rodzaju wypełnienia i jej wartość maleje w następującym szeregu: „control” > MDM > MDZ > MDM/MDZ.

Porównując wyniki przedstawione na rysunkach 4 i 5, można zauważyć, że najmniejszym wydłużeniem wyznaczonym, zarówno przy zerwaniu, jak i przy 10 MPa, wzdłuż linii grzbietowej, charakteryzują się próbki skór z wypełnieniem opartym na montmorylonicie. Natomiast, w tych samych warunkach doświadczalnych, ale dla próbek wyciętych w poprzek linii grzbietowej, największa wartość wydłużenia została wyznaczona dla skór modyfikowanych zeolitem. Biorąc pod uwagę parametry wyznaczone podczas rozciągania, można stwierdzić, że oprócz próbki „control” tylko skóry z wypełnieniem MDM spełniają wymagania dla skór przeznaczonych na obuwie bezpieczne.



**Rysunek 4. Wydłużenie maksymalne (przy zerwaniu) wyznaczone w dwóch kierunkach dla próbek skór z różnym wypełnieniem.**



**Rysunek 5. Wydłużenie przy 10 MPa wyznaczone w dwóch kierunkach dla skór z różnym wypełnieniem.**

Badania wytrzymałościowe wykonano również dla próbek skór klimatyzowanych w czasie 15 minut, w temperaturach  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dla tak przygotowanych próbek wyznaczono parametry rozciągania pod kątem  $45^{\circ}$ . Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 4. Jak można zauważyć, wartości wyznaczonych parametrów zmieniają się w

sposób przypadkowy, niezależnie od rodzaju wypełnienia i temperatury klimatyzowania próbek.

**Tabela 4. Wartości parametrów rozciągania (pod kątem  $45^{\circ}$ ) dla próbek klimatyzowanych w różnych temperaturach.**

T		WNA [N/mm <sup>2</sup> ]	WM [%]	W10 [%]
-20 °C	Control	17,6	55,4	36,6
	MDZ	10,8	53,4	45,4
	MDM	17,1	53,4	33,4
	MDM/MDZ	13,2	58,6	46,6
20 °C	Control	15,3	53,4	34,6
	MDZ	11,1	52,6	44,0
	MDM	14,7	48,0	42,6
	MDM/MDZ	12,6	56,0	52,0
100 °C	Control	17,1	70,0	41,4
	MDZ	12,1	42,0	33,4
	MDM	12,8	46,6	34,0
	MDM/MDZ	14,5	54,6	40,0
200 °C	Control	12,8	41,4	27,4
	MDZ	15,5	38,6	34,0
	MDM	11,6	53,4	24,0
	MDM/MDZ	13,3	61,4	45,4

WNA – odporność na rozciąganie,  
WM – wydłużenie maksymalne,  
W10 – wydłużenie przy 10 MPa.

Badania odporności próbek na kontakt z gorącą powierzchnią wykonano w temperaturach  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w Laboratorium Obuwia IPS w Łodzi. Wyniki zamieszczono w tabeli 5.

**Tabela 5. Odporność skór na kontakt z gorącą powierzchnią wyznaczona dla różnych temperatur.**

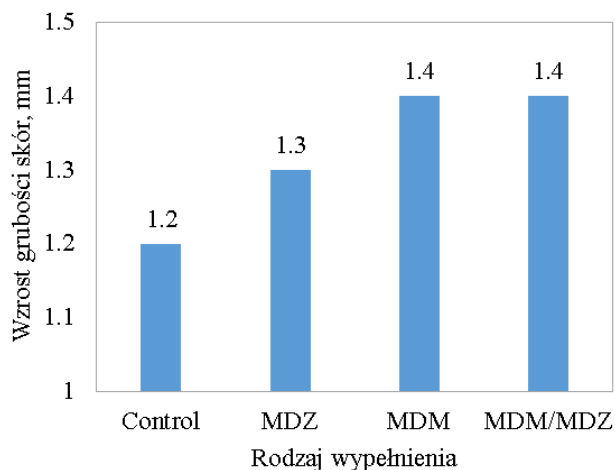
	Zmiana pola powierzchni próbek, [mm <sup>2</sup> ]			
	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
Control	2,9	25,09	37,15	98,46
MDZ	2,9	25,28	37,17	53,72
MDM	8,66	15,4	27,47	97,9
MDM/MDZ	4,87	14,43	31,9	69,3

Zmiana wymiarów liniowych skór z wypełnieniem mineralnym wyznaczona w poszczególnych temperaturach spełnia wymagania. Tak jak można oczekiwać, zmiany powierzchni (zmiany wymiarów liniowych) zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury badania. W temperaturze  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , najmniejsze zmiany powierzchni obserwowane są dla skór modyfikowanych tylko MDM oraz kompozytem opartym na mieszaninie MDM/MDZ. W temperaturze  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , najmniejszą zmianą powierzchni i tym samym największą odpornością termiczną charakteryzują się



skóry z wypełnieniem opartym na zeolicie (MDZ) oraz skóry modyfikowane mieszaniną MDM/MDZ.

Na rysunku 6 przedstawiono średni wzrost grubości skór po zastosowaniu poszczególnych wypełnień mineralnych [23, 24].



**Rysunek 6. Średni wzrost grubości skóry przy zastosowaniu różnych wypełnień.**

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania skór zwierzęcych wyprawionych z wypełnieniem mineralnym, opartym na bazie zeolitu i montmorylonitu, do wytwarzania obuwia bezpiecznego. Właściwości tych skór w porównaniu do skór z wypełnieniem Tanicor FTG nie różnią się w istotny sposób, co nie obniża ich jakości. Wyprodukowane z nich obuwie bezpieczne najprawdopodobniej zapewni odpowiedni mikroklimat i komfort dla stopy podczas ich użytkowania, zwłaszcza w niesprzyjających warunkach atmosferycznych m.in. w niskiej i wysokiej temperaturze. Ponadto, wykorzystanie do modyfikacji skór, substytutów wypełniaczy chemicznych, opartych na bazie łatwo dostępnych i korzystnych ekonomicznie minerałów naturalnych wpisuje się w aktualny trend dotyczący technologii przyjaznych dla środowiska.

#### 5. Literatura

1. K. Kosińska, J. Gromada, L. Szuster, Ł. Wyrębska: Ocena możliwości zastosowania nowych, wielofunkcyjnych preparatów na bazie poliheksametylenobiguanydiny w procesach wyprawy skór. *Technologia i Jakość Wyrobów*. 2014, 59 48-54.
2. W. Serweta, Z. Olejniczak: Obuwie - ważny element ubioru człowieka. *Przegląd Włókienniczy-Włókno, Odzież, Skóra*. 2015, 11 19-24.
3. A. Andrzejewska, W. Kamińska: Termoizolacyjność obuwia przeznaczonego do pracy w niskiej temperaturze. *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*. 2000, 4 23-25.
4. A. Matz, L. Korowajczyk: Ocena przepuszczalności pary wodnej skór naturalnych produkcji krajowej. *Przegląd Skórzany*. 1995, 50.
5. Z. Olejniczak, E. Woźniak, A. Mileszczak: Właściwości nowoczesnego obuwia ochronnego. *Technologia i Jakość Wyrobów*. 2012, 1-2 24-28.
6. E. Irzmańska, W. Kamińska, I. Frydrych, T. Muszyński: Walidacja i porównanie dwóch metod do oceny stabilności cieplnej materiałów skórzanych przeznaczonych na obuwie stosowane w branży metalurgicznej Cz. I. *Przegląd Włókienniczy-Włókno, Odzież, Skóra*. 2010, 4 31-33.
7. E. Irzmańska, I. Frydrych, T. Muszyński: Walidacja i porównanie dwóch metod do oceny stabilności cieplnej materiałów skórzanych przeznaczonych na obuwie stosowane w branży metalurgicznej Cz. II. *Przegląd Włókienniczy-Włókno, Odzież, Skóra*. 2010, 5 32-35.
8. W. Kamińska: Środki ochrony indywidualnej - obuwie. *Wymagania aktualnych norm*. *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*. 2007, 12 20-23.
9. R. Kozela: Obuwie do zadań specjalnych. *Atest*. 2010, 12 46-47.
10. N Nishad Fathima, J Raghava Rao, B U Nair: Cost effective fixing process for post tanning operation. *The ALCA Journal*, 2010. 105, 3 100-106.
11. O. Medvid, O. Kozar and V. Oliynykova: Impact of microwave energy and leuconate hardener on the adhesive joint strength. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014, 8 4.
12. L. Olle, J. Diaz, C. Casas, and A. Bacardit: Low Carbon Products to Design Innovative Leather Processes. Part IV: Manufacture of Automotive Leather using Tara. *The ALCA Journal*. 2016, 111, 5 185-191.
13. A. Bacardit, J. Diaz, C. Casas and L. Olle: Low Carbon Products to Design Innovative Leather Processes. Part III: Optimization of an Eco-friendly Formulation Using Tara. *The ALCA Journal*. 2015, 110, 9 302-309.
14. A. Bacardit, M. Gonzalez, S. Van der Burgh, J. Armengol and L. Olle: Development of a New Leather Intermeditate: Wet-bright with a High Dye Affinity. *The ALCA Journal*. 2016, 111, 3 113-122.
15. R. Aravindhan, B. Madhan and J. Raghava Rao: Studies on Tara-phosphonium Combination Tannage: Approach Towards a Metal Free Eco-

- benign Tanning System. The ALCA Journal. 2015, 110, 3 80-87.
16. A. E. Musa, G. A. Gasmelseed: Combination Tanning System for Manufacture of Shoe Upper Leathers: Cleaner Tanning Process. JSLTC. 2012, 96 239-245.
  17. O.P. Kozar. K.A. Nagy: Basic requirements for protective footwear according to ISO 20345:2011/A1-2012. 13 /Proceedings of the All-Ukrainian scientific conference of young scientists and students Youth Scientific development at the present stage. 2014, Knudt I-S 102-103.
  18. A. Manecki, M. Muszyński: Przewodnik do petrografii. Kraków, Praca zbiorowa. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2008.
  19. M. Olejnik: Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie. Techniczne Wyroby Włókiennicze, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. 2008, 67-74.
  20. J. Pagacz, K. Pielichowski, Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. Techniczne Wyroby Włókiennicze, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. 2007, 1 133-147.
  21. O.P. Kozar, O.R. Mokrousova: Eco-friendly technologies of leather manufacturing using natural minerals montmorillonite and zeolite. Process audit and reserves of production. 2013. 6/2 (14) 11-15 ISSN 2226-3780.
  22. O. R. Mokrousov, S.A. Karvan, O.P. Kozar: Formation of performance properties of leather materials with mineral fillers. Bulletin of Khmelnytsky National University. 2014. 2 (211) 82-88.
  23. O.P. Kozar: The maintenance properties of leathers with mineral fillers for protective shoes. Proceedings of the 1st International Conference - Science for Business: Innovations for textiles, polymers and leather. 2014, Łódź (Poland).
  24. O.P. Kozar, K. Ławińska: Forming of the dermis structure with using of mineral compositions based on zeolite and montmorillonite for shoe leather 2<sup>nd</sup> International Conference Science for Business: Innovation for textiles, polymers and leather. 2016. Łódź (Poland).
  25. PN-EN ISO 20345:2012 Środki ochrony indywidualnej- Obuwie bezpieczne.
  26. PN-EN ISO 20347:2012 Środki ochrony indywidualnej- Obuwie zawodowe.
  27. PN-EN ISO 20349:2012 Środki ochrony indywidualnej- Obuwie chroniące przed cząstkami roztopionego metalu. Wymagania i metody badań.
  28. PN-EN ISO 17075:2009, Skóra wyprawiona - Badania chemiczne - Oznaczanie zawartości chromu(VI).
  29. PN-EN ISO 17226-2:2009, Skóra wyprawiona - Chemiczne oznaczanie zawartości formaldehydu - Część 2: Metoda z wykorzystaniem analizy kolorymetrycznej.
  30. Procedura Badawcza IB 5.1. wyd. 9 z 17.09.2008.
  31. PN-EN ISO 5403-1:2012, Skóra wyprawiona - Wyznaczanie odporności na wodę skór miękkich - Część 1: Wielokrotne ściskanie liniowe (penetrometr).
  32. PN-EN ISO 20344:2012. Środki ochrony indywidualnej - Metody badania obuwia.
  33. PN-EN ISO 17227:2005, Skóra wyprawiona - Badania fizyczne i mechaniczne - Wyznaczanie odporności na ciepło skóry w suchym środowisku .
  34. PN-76/O-91141, Materiały na obuwie i odzież ochronną. Wyznaczanie odporności na przepalanie.
  35. PN-EN ISO 5402-1:2012, Skóra wyprawiona - Wyznaczanie odporności na zginanie - Część 1: Metoda fleksometryczna.
  36. PN-EN ISO 17694:2016-08, Obuwie - Metody badania wierzchów i podszewek - Odporność na wielokrotne zginanie.
  37. PN-EN ISO 3376:2012, Skóra wyprawiona - Badania fizyczne i mechaniczne - Wyznaczanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia wyrażonego w procentach.