

ГОРБАЧУК ОЛЕСЯ

Державний торговельно-економічний університет
<https://orcid.org/0009-0005-9092-6556>
e-mail: o.horbachuk@knote.edu.ua

МОКРОУСОВА ОЛЕНА

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

СКИБА МИКОЛА

Хмельницький національний університет
<https://orcid.org/0009-0006-1451-4186>
e-mail: mykolaskybaxnu@gmail.com

ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ ГІДРОФОБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР

Стаття присвячена обґрунтування особливостей інноваційних підходів до формування гідрофобних властивостей натуральних шкір. Шляхом порівняння даних наукових досліджень виявлено інноваційні підходи формування натуральних шкір з гідрофобними властивостями. Узагальнено інноваційні напрями формування гідрофобності відповідно до впливу жирувальних і синтетичних полімерних матеріалів на стадії післядубильної обробки шкіряного напівфабрикату хромового дублення; впливу синтетичних полімерних матеріалів під час покривного оздоблення лицьової поверхні шкір; а також впливу технологічних обробок щодо нанесення гідрофобізуючих матеріалів на поверхню шкіри та її структурних елементів. Інноваційні підходи у формуванні гідрофобних властивостей натуральних шкір пов'язані із удосконаленням технологій застосування синтетичних полімерних матеріалів у поєднанні з різними модифікаторами. Для формування високого рівня водонепроникності шкір доведено ефективне застосування комплексного підходу із почерговою обробкою синтетичними жирувальними матеріалами на стадії жирування та синтетичними полімерними матеріалами на стадії гідрофобізації, а для посилення ефекту водонепроникності рекомендовано застосовувати нанесення гідрофобного захисного покриття на основі полімерних композицій. Визначено перспективність впровадження сучасних технічних рішень як плазмових технологій, золь-гелевих обробок для підвищення ефективності гідрофобізації та збереження гігієнічних характеристик шкір для військового взуття. Комплексний аналіз інноваційних підходів до формування гідрофобних властивостей натуральних шкір дозволить проаналізувати способи досягнення гідрофобності шкір та розробити нові технології обробки натуральних шкір, ефективніше використовувати вітчизняну сировину та зменшити залежність від імпорту. Розроблені натуральні шкіри забезпечать оптимальний мікроклімат у взутті, що сприятимуть комфорту та здоров'ю військових.

Ключові слова: шкіра, гідрофобність, жирування, гідрофобізація, покривне оздоблення, жирувальні матеріали, синтетичні полімерні матеріали, плазмові технології.

HORBACHUK OLESIA

State University of Trade and Economics

MOKROUSOVA OLENA

State University of Trade and Economics

Kyiv National University of Technologies and Design

SKYBA MYKOLA

Khmelnytskyi National University

INNOVATIVE APPROACHES TO THE FORMATION OF LEATHERS WITH HYDROPHOBIC PROPERTIES

The aim of this study was to substantiate the features of innovative approaches to the formation of leathers with hydrophobic properties. A comparative analysis of scientific research revealed innovative approaches to the formation of leathers with hydrophobic properties. The study generalized innovative directions for achieving hydrophobicity, including the influence of fatliquoring agents and synthetic polymers during the post-tanning treatment of chrome-tanned semi-finished items; the influence of synthetic polymers during the finishing of the leather's grain surface; and the influence of technological treatments for applying hydrophobic materials to the surface and structural elements of the leather. Innovative approaches to the formation of hydrophobic leathers are associated with improving technologies for the use of synthetic polymeric materials in combination with various modifiers. To achieve a high level of hydrophobization of leathers, the effective use of a complex approach with sequential treatment with synthetic fatliquoring materials and synthetic polymeric materials at the post-tanning stage has been proven, and to enhance the waterproofing effect, it is recommended to apply a hydrophobic protective coating based on polymer composites. The prospects of implementing modern technical solutions such as plasma technologies and sol-gel treatments to increase the efficiency of hydrophobization and maintain the hygienic characteristics of leathers for military footwear have been determined. A comprehensive analysis of innovative approaches to the formation of leathers with hydrophobic properties will allow analyzing ways to achieve hydrophobicity of leathers and develop new technologies for processing leathers, more efficiently using domestic raw materials and reducing dependence on imports. The developed leathers will provide an optimal microclimate in footwear, contributing to the comfort and health of the military.

Keywords: leather, hydrophobicity, fatliquoring, waterproofing, leather coating finishing, plasma technologies.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

В умовах воєнних дій на території України актуальним є питання забезпечення військових якісним та безпечним взуттям. В зв'язку з цим переважна більшість взуттєвих та шкіряних підприємств

переорієнтувалися на виготовлення виробів зі специфічними та необхідними функціональними властивостями для виконання військовими особливих завдань. Сучасні виклики вимагають від взуттєвиків створення спеціального взуття, яке б поєднувало в собі високий рівень захисту, якість та комфорт під час носіння. Особливістю експлуатації взуття для військових є довготривалий тісний контакт з тілом людини впродовж доби. Саме тому актуальним є забезпечення стабільного внутрішньо-взуттєвого мікроклімату, непередбачувані зміни якого можуть призвести до суттєвих порушень фізіологічного стану військового через підвищене потовиділення, зміну складу потового секрету, надмірне виділення з організму людини солей та води. Адже зазначене може стати причиною ряду захворювань та зниження здатності військового ефективно виконувати свої обов'язки.

З урахуванням специфічних вимог до військового взуття особливий інтерес висувається до натуральних шкіряних матеріалів та надання їм гідрофобних властивостей на фоні збереження гігієнічних характеристик. Адже в результаті додаткових технологічних обробок натуральна шкіра може набувати високого рівня гідрофобності, але при цьому може знижуватись рівень паропроникності, повітропроникності, гігроскопічності, що надає змін внутрішньо-взуттєвому мікроклімату та нормальному функціонуванню стопи військового. Традиційним рішенням формування гідрофобності натуральних шкір є введення жирувальних матеріалів різної природи та модифікацій, синтетичних полімерних сполук на стадії післядубильних обробок або нанесення захисного водовідштовхувального покриття під час оздоблення лицьової поверхні. При цьому забезпечується різний вплив на структуру дерми та досягається відповідно різний рівень гідрофобності натуральних шкір. Наразі, розуміння цілеспрямованого вибору гідрофобізуючих матеріалів та підбір інноваційних технологічних рішень їх використання в технологіях шкіряного виробництва здатні забезпечити високий рівень формування гідрофобності натуральних шкір.

Аналіз досліджень та публікацій

Критичний аналіз літературних джерел та комплексне обґрунтування технологічних підходів та інновацій є необхідною складовою розробки алгоритму надання гідрофобних властивостей натуральних шкір як важливого взуттєвого матеріалу для виробництва військового тактичного взуття.

Завдання формування гідрофобності натуральних шкір характеризуються достатньо обмеженими технологічними рішеннями. Однозначно встановлено [1-3], що для отримання гідрофобних шкір доцільно застосувати хромований напівфабрикат, який характеризується зменшеною здатністю до набухання, підвищеною термічною стійкістю та зменшеною гігроскопічністю, на відміну від напівфабрикату рослинного дублення з характерною підвищеною гідрофільністю. Також відома незначна кількість хімічних матеріалів, які здатні надавати гідрофобності натуральним шкірам. Відомим є застосування матеріалів на основі натуральних жирів або їх модифікованих форм, синтетичних жирувальних матеріалів (восків або парафінів), синтетичних жирних кислот, силосанів, фтормісних сполук, синтетичних полімерних матеріалів тощо [4, 7-9, 10, 12-18]. При цьому відсутні чіткі рекомендації щодо забезпечення певних рівнів гідрофобності або повного водонепроникного ефекту, що є важливою складовою у виготовленні захисного, робочого або військового взуття. В зв'язку з цим комплексний аналіз інноваційних підходів до виробництва натуральних шкір з гідрофобними властивостями є актуальним завданням та визначає мету дослідження.

Формулювання цілей статті

Мета роботи є: обґрунтування особливостей інноваційних підходів до формування гідрофобних властивостей натуральних шкір. Об'єктом дослідження є натуральні шкіри з гідрофобними властивостями та технології їх виготовлення. Для дослідження використано загальнонаукові та спеціальні методи аналізу, системного підходу, наукового узагальнення та порівняння даних наукових джерел (публікації вітчизняних та закордонних науковців).

Виклад основного матеріалу

Загальнонаукове визначення поняття «гідрофобності» стосується властивості речовини чи матеріалу не змочуватись водою або відштовхувати воду. Ієрархія гідрофобних властивостей має важливе значення у підборі натуральних шкір як шкіряних матеріалів для виготовлення взуття різного призначення. Для виготовлення захисного взуття шкіри повинні не намочуватись та витримувати дію води протягом 3-6 год, для робочого взуття – 6-24 год, а для військового взуття рівень гідрофобності повинен бути понад 24 год.

Відповідно до натуральних шкір гідрофобні властивості носять рівневий характер і оцінюються за часом проникнення води скрізь поверхню або структуру (поперечний переріз) шкіри в статичних [5] або в динамічних умовах [6]. Натуральні шкіри за рівнем гідрофобності можуть бути водовідштовхувальними – проявляють стійкість до дії води протягом 1-2 год; водостійкими – стійкі до дії води протягом 6-12 год та водонепроникними – стійкі понад 24 год [7]. Водовідштовхувальний рівень визначається як обмежена гідрофобність лицьової поверхні шкіри (бар'єрна) та досягається нанесенням фінішного захисного покриття під час оздоблення. Водостійкі шкіри характеризуються обмеженою гідрофобністю структури поперечного перерізу і при цьому забезпечують високий рівень стійкості до проникнення води в динамічних умовах. Водонепроникні шкіри мають необмежену у часі гідрофобність поверхні й структури поперечного перерізу та забезпечують максимальний рівень стійкості до дії води [8].

Для надання необхідного рівня гідрофобності важливе значення має розуміння механізму змочування водою поверхні та структури натуральних шкір. У першому випадку, вода може затримуватись на поверхні шкіри завдяки бар'єрним властивостям, які створені хімічним або механічним шляхом (шорсткість поверхні). У другому випадку, вода проходить скрізь капіляри й пори дерми та просочує її структурні елементи (волокна, фібрили, мікрофібрили тощо) і взаємодіє з гідрофільними групами колагену чи матеріалів, що зв'язані з ним. У третьому випадку, вода проходить скрізь капіляри й пори дерми та не просочує її структурні елементи. Отже, перший механізм описує дію води на шкірі з водовідштовхувальними властивостями. Для забезпечення вказаних властивостей достатньо нанести гідрофобне покриття на лицьову поверхню шкір. Другий механізм описує дію води на шкірі з водостійкими властивостями. Відповідно, для надання цих властивостей необхідно забезпечити обробку поверхні структурних елементів дерми гідрофобізуючими матеріалами («змастити» поверхню жирувальними матеріалами). І для надання водонепроникних властивостей шкірам необхідно забезпечити повну інертність лицьової поверхні шкіри та структурних елементів дерми до дії води шляхом, наприклад, обробки натуральними жирувальними матеріалами, синтетичними жирувальними або синтетичними полімерними матеріалами. При цьому слід враховувати, що на формування різного рівня гідрофобності шкір впливає ряд факторів: вид сировини, витрати нейтральних електролітів та поверхнево-активних речовин в технологічних процесах, ступінь розпушення структури дерми; вид дублення; рівень нейтралізації, природа хімічних реагентів в післядубильних процесах тощо [9]. Загалом, для забезпечення різного рівня гідрофобності з урахуванням стійкості структури й поверхні шкіри до різного механізму дії води доцільно обирати спеціальні хімічні матеріали та технологічні обробки їх застосування, в тому числі, комплексно.

Аналіз відомих досліджень щодо формування гідрофобних властивостей натуральних шкір проведено з урахуванням дії різнофункціональних хімічних матеріалів та технологічних рішень інноваційного характеру. Узагальнено інноваційні напрями формування гідрофобності за результатами впливу жирувальних і синтетичних полімерних матеріалів на стадії післядубильної обробки шкіряного напівфабрикату хромового дублення; впливу синтетичних полімерних матеріалів під час покривного оздоблення лицьової поверхні шкір; а також впливу технологічних обробок щодо нанесення гідрофобізуючих матеріалів на поверхню шкіри та її структурних елементів (рис. 1).

Традиційні практики у технологіях формування гідрофобності натуральних шкір ґрунтуються на застосуванні жирувальних матеріалів (натуральних, модифікованих або синтетичних) для змащування поверхні структурних елементів дерми та створення жирової плівки на поверхні волокна чи фібрили, яка блокує доступ до гідрофільних центрів колагену і, таким чином, сприяє проходженню води крізь пори та капіляри, але не через поперечний переріз волокна чи фібрили. Такі технології мають обмежене застосування на сьогоднішній день, оскільки не можуть гарантувати рівномірне змащування жирувальним матеріалом структурних елементів, при цьому закупорюють міжструктурний простір дерми, обважнюють шкіру, суттєво зменшують її гігієнічні властивості.

Еволюція удосконалення традиційних практик формування гідрофобності натуральних шкір пов'язана із застосуванням синтетичних жирувальних матеріалів (парафінів або восків) спільно із солями металів (наприклад, хрому, алюмінію, цирконію тощо), механізм дії яких пояснюється отриманням гідрофобних мил на поверхні структурного елементу дерми [4, 10].

Інші практики удосконалення гідрофобізації натуральних шкір передбачають застосування четвертинних амонієвих сполук, модифікованих чи емульгованих форм синтетичних жирних кислот, композицій на основі сполук хрому із синтетичними жирними кислотами, похідних меламіну та етиленсечовини з синтетичними жирними кислотами; кремнійорганічних сполук; фторованих вуглеводів тощо [4, 10-12]. Відомі практики гідрофобізації натуральних шкір із застосуванням синтетичних полімерних матеріалів на основі фторкремнієвих та фторкарбонієвих сполук [4, 10, 13], кополімерів на основі ефіру малеїнової кислоти і α -оксипропільдіметилсилоксану за співвідношення 2:1, акрилової кислоти і 1-октадекана [4, 10, 14-15], полімерних композицій на основі полівінілетинілдігідроксихлорсилану [4, 10, 16]. Доведено, що одним із ефективних напрямів підвищення гідрофобності шкір є сумісне використання силанових, карбонільних, карбоксильних і гідроксильних сполук [4, 10, 17]. Визнано суттєве підвищення гідрофобності від використання під час післядубильних процесів матеріалів на основі фторсиланів та фторсилоксанів [4, 10, 18] з утворенням на поверхні структурного елементу дерми захисної бар'єрної плівки.

Інноваційні підходи у формуванні гідрофобних натуральних шкір пов'язані в більшій мірі із удосконаленням технологій застосування синтетичних полімерних матеріалів у поєднанні з різними модифікаторами. Відомо, що підвищення натуральної шкіри до дії води можливо шляхом гідрофобізації шкіряного напівфабрикату композицією на основі алкенмалеїнового полімеру, олеїнової кислоти та рибачого жиру [4, 10, 19] з наступною фіксацією інгредієнтів композиції алюмокалієвим галуном. Реагенти композиції активно взаємодіють з волокнами колагену, що сприяє формуванню стійкого до води зв'язку. Формування гідрофобного ефекту полягає у блокуванні гідрофільних ділянок колагену дерми з підвищенням гідрофобності та мобільності елементів фібрилярної структури дерми [4, 10, 19]. Зазначений спосіб гідрофобізації сприяє формуванню водостійких та водонепроникних властивостей натуральних шкір.

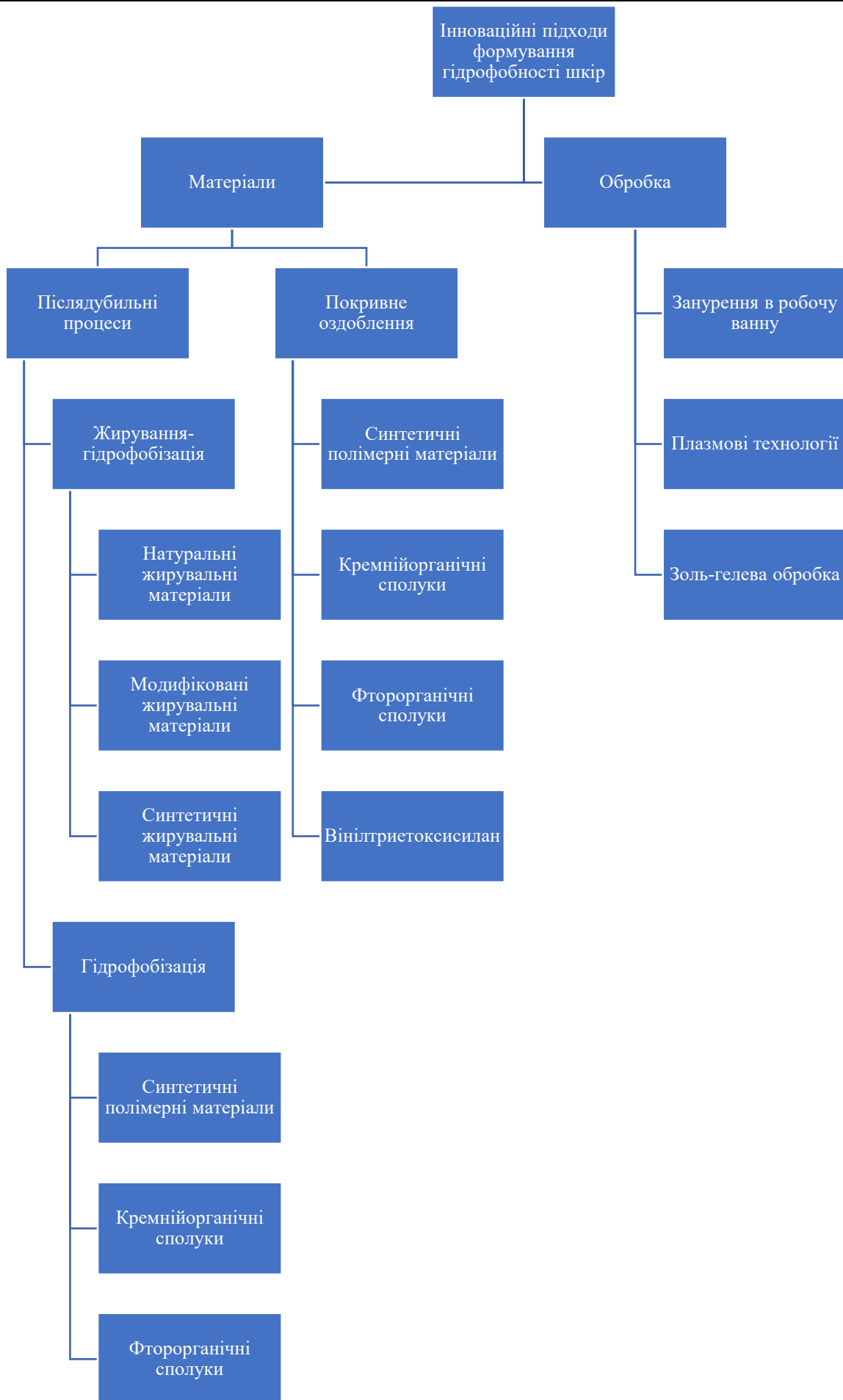


Рис. 1. Інноваційні напрями формування гідрофобності шкір

Відомо інноваційну розробку [20] щодо серії амфіфільних співполімерів з різними гідрофобними структурами бічних ланцюгів шляхом радикальної сополімеризації акрилової кислоти та різноманітних гідрофобних акрилатних мономерів. Співполімери застосовано для гідрофобізації хромового напівфабрикату. Кополімери мають гідрофобну структуру бічного ланцюга, включаючи гідрофобний лінійний бічний ланцюг. Порівняно з кополімерами з розгалуженим бічним ланцюгом, кополімери з лінійним гідрофобним ланцюгом проявляють кращі комплексні показники. У випадку, якщо довжина гідрофобного бічного ланцюга більше ніж S_{16} , забезпечується надання шкірі високої водонепроникності зі збереженням м'якості та механічної міцності. Дослідженнями встановлено, що волокна у шкірі є добре розділеними та оточеними лінійними гідрофобними бічними ланцюгами [20]. Таким чином знижено гідрофільність колагенових волокон та підвищено їх інертність до дії води та доведено можливість формування водостійких та водонепроникних властивостей натуральних шкір зі збереженням високого рівня гігієнічних характеристик шкір.

До інновацій щодо жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату жирувальними матеріалами можна віднести застосування твердого емульгатору на основі дисперсії монтморилоніту, модифікованої сполуками алюмінію та олеїною кислотою [21]. Дана розробка спрямована на створення гідрофобної наноконструкції для шкір для верху взуття, зниження собівартості виробництва гідрофобних шкір і розширення сировинної бази для отримання емульгаторів. Отримані шкіри мають високу стійкість до намокання у статичних і динамічних умовах [22] та характеризуються високими водостійкими властивостями.

Для формування високого рівня водонепроникності шкір доведено ефективне застосування комплексного підходу із почерговою обробкою синтетичними жирувальними матеріалами на стадії жирування та синтетичними полімерними матеріалами на стадії гідрофобізації. Для посилення ефекту водонепроникності рекомендовано застосовувати нанесення гідрофобного захисного покриття на основі безфторової полімерної композиції [8].

Кардинально інноваційним рішенням гідрофобізації натуральних шкір є алгоритм, який передбачає попередню дегідратацію колагенової структури й подальшу супергідрофобну модифікацію шкіри. Перевагами даного рішення є можливість використання технології гідрофобізації для напівфабрикату альдегідного та рослинного дублення. Для досліджень колагенові волокна використано як модель шкіри з метою запобігання впливу проникнення гідрофобного матеріалу в шкіру. Для попередньої обробки застосовано етанол, який сприяє видаленню води (дегідратації) з колагенових волокон та отриманню відокремлених ієрархічних структур. Подальша супергідрофобна модифікація додатково посилює здатність до диспергування та стабільність волокон, що загалом захищає пористу та дисперговану ієрархічну структуру дерми від впливу води. За результатами оцінювання рівня гідрофобності встановлено, що процес супергідрофобної модифікації сприяє утворенню на поверхні структурних елементів дерми шару, який відштовхує воду. При цьому капілярно-пориста структура дерми характеризується високим рівнем диспергування.

Особливого розвитку набувають технології формування гідрофобності натуральних шкір під час покривного оздоблення. Зазначені технології зорієнтовані на досягнення водовідштовхувальних властивостей, але у поєднанні із технологіями гідрофобізації синтетичними полімерними матеріалами є можливість досягнення водостійких та навіть водонепроникних характеристик натуральних шкір.

Відомо застосування силіконових або фторполімерних матеріалів у поєднанні з металізацією, що дозволяє отримати лицьову поверхню шкіри, здатну відштовхувати воду й бруд [23-25]. Основою реалізації цього методу є дотримання двох основних принципів: зменшення вільної поверхні або зміна морфології поверхні матеріалів. Механізм методу ґрунтується на розумінні того, що висока шорсткість поверхні призводить до стану, коли шар повітря затримується під краплею води і діє як бар'єр. Це дозволяє краплі води скочуватись з поверхні [26]. На прикладі полідиметилсилоксану показано ефект отримання поверхні, яка повністю відштовхує воду.

Останніми інноваційними досягненнями є використання неорганічних наночасток та сучасних полімерних матеріалів [27-28]. Для надання шкірі водовідштовхувальних властивостей ефективно використовувати фторполімерні покриття, які створюють на поверхні шкіри мікро- та наноструктури, що здатні затримувати повітря й перешкоджати контакту рідини з поверхнею матеріалу. Синтез нових фторполімерів з поліпшеними властивостями дозволяє розширити можливості їх застосування в різних галузях [29].

Так, у роботі [30] для оздоблення шкіри було використано водний розчин на основі фторполімеру, змішаний з частинками бентонітової глини для надання гідрофобності шкірі. Підготовлені гідрофобні матеріали для покриття наносилися на поверхню шкіри методом розпилення. Гідрофобність поверхні з покриттям вимірювалась в одиницях контактних кутів. Кут контакту шкіри, покритої 20 % фторвуглецевого полімеру, збільшується до 98° . Згідно модифікованого методу підвищення гідрофобності досягається шляхом формування шорсткості поверхні з полімерним покриттям за допомогою часток бентонітової глини. Бентонітова глина не тільки збільшує шорсткість поверхні полімерних композитів, але й покращує їх хімічну стійкість. Крім того, завдяки своїй інертності та лужному характеру, бентоніт ефективно взаємодіє з аніонними речовинами та сприяє рівномірному розподілу й покращенню властивостей структури [31]. Відповідно, частки бентонітової глини додають до фінішної композиції з витратами від 1,25 % до 5 % (мас./час.) від маси фторвуглецевого полімеру. В зазначеному модифікованому методі кут контакту оздоблених поверхонь збільшується до 121° . В модифікованому методі проникність водою знижується через

утворення суцільного мінерального шару на поверхні шкіри, що перешкоджає руху молекул води [32-33]. Перевагою додавання бентоніту є створення більш пористої структури поверхневого шару, що значно підвищує проникність повітря. На відміну від полімерних покриттів, які створюють більш щільний шар, бентоніт утворює мережу каналів, які полегшують дифузію повітря [34].

Також застосування гідрофобного покриття на етапі оздоблення шкір виявило збільшення стійкості забарвленої поверхні до дії води завдяки полімерним покриттям через зниження адгезії води до матеріалу. Зазначене вказує на гальмування проникнення води вглиб матеріалу та взаємодію з барвником, що значно підвищує стійкість кольору до вологого стирання [35]. Гідрофобне покриття підвищує стійкість до стирання, повітря- та паропрохідність шкіри, але негативно впливає на оптичні властивості шкіри [30].

Для покривного фарбування успішним є використання золь-гелевих покриттів для оздоблення шкіри. Завдяки своїй структурі та зменшеній товщині золь-гелеві покриття можуть залишатися прозорими та міцними. У сфері вдосконалення золь-гелевих покриттів значну увагу приділено розробці антиабразивних, водо- та масловідштовхувальних [36], УФ-захисних покриттів для шкіри [37]. Найчастіше використовують золь-гелеві покриття на основі оксиду кремнію, а також оксиду алюмінію, цирконію, титану та цинку [38]. Порівняно з текстильною промисловістю застосування передових технологій модифікації поверхні шкіри знаходиться на ранній стадії розвитку. Існуючі дослідження, як правило, зосереджені на плазмохімічних методах обробки, що дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості поверхні шкіри [39-41]. Золь-гелеві покриття є особливо ефективними у створенні міцного захисного шару на поверхні шкіри, який запобігає її передчасному зношуванню та пошкодженню під дією ультрафіолетового випромінювання. Водночас, такі покриття здатні надавати шкірі додаткових властивостей, таких як гідрофобність, підвищена міцність або антибактеріальна активність. Дослідження показали, що золь-гелеві покриття є перспективним напрямом для розробки багатофункціональних покриттів для шкіри. Вони ефективно захищають шкіру від дії води та стирання, зберігаючи її зовнішній вигляд. Крім того, їх пориста структура дозволяє вводити у склад покриття різні функціональні домішки, розширюючи спектр їх застосування.

Відомо композиції з високим контактним кутом до води на спиртовій основі з фторованими та алкіл-модифікованими алкоксидами. Незважаючи на переваги фторованих алкоксидів, актуальним завданням залишається розробка нових, безфторованих покриттів з аналогічними властивостями. Усі золі добре зберігають структуру волокна шкіри та зовнішній вигляд, не спостерігається накопичення в порах або капілярах, а вплив зернистості поверхні шкіри відіграє вирішальну роль тільки щодо масловідштовхувальної здатності. Разом із водовідштовхувальними властивостями золь-гелеві покриття можуть бути використані для захисту шкіри від стирання. На основі отриманих результатів золь-гель є перспективною стратегією розробки багатофункціональних покриттів для покривного оздоблення шкір [22].

Встановлено переваги застосування іономерних поліуретанових дисперсій, в складі яких присутні хімічні активні групи, що мають здатність утворювати солі: четвертинний амоній, фосфоній, сульфонати, третинний сульфоній, карбоксилати. Сполучення властивостей іономерів зі специфічними властивостями поліуретанів дозволяє отримати поліуретанові дисперсії, які відрізняються високою хімічною та механічною стабільністю, високою адгезією, плівкоутворювальною здатністю та варіюванням у широких межах структури та властивостей.

На відміну від напрямів застосування різнофункціональних хімічних матеріалів для гідрофобізації шкір, останнім часом представляє інтерес впровадження інноваційних технічних обробок, а саме – плазмових технологій [42], літографії [43], самозбірки [44], хімічного осадження з парової фази [45], електроспінінгу [46], пошарового осадження [47] та золь-гелевих обробка [48-49] із подальшою хімічною модифікацією. Особливістю цих обробок є те, що вони включають багатоетапні процеси, які обмежують широке застосування.

Технічною обробкою щодо підвищенням гідрофобності шкір є плазмова полімеризація, яка полягає у модифікації поверхневих характеристик різних матеріалів шляхом нанесення тонкого полімерного покриття. На основі технології отримано підвищену гідрофобність поверхонь структурних елементів шкіри [50-51]. Технологічний процес полягає в тому, що мономер випаровується та вводиться безпосередньо в камеру реактора для виконання плазмової полімеризації. Потім полімери осідають на поверхні [52-53]. Вказана модифікація поверхні за допомогою плазми є безпечною для навколишнього середовища та ефективною. Технологія плазмової обробки широко використовується для покращення поверхні натуральних і синтетичних волокон [54-55], текстилю та підкладок [56].

Плазмова технологія застосована на поверхні шкіри з метою покращення її гідрофобності. Вінілтриетоксисилан використовують як мономер через його високу реакційну здатність і здатність полімеру утворювати плівку на поверхні [22, 57-58]. Встановлено, що поверхнева гідрофобність шкіри помітно посилюється плазмовою обробкою. Це пов'язано з утворенням плівки кремнійвмісного полімеру з низькою поверхневою вільною енергією шляхом плазмової полімеризації. Оброблена плазмою шкіра зберігає гідрофобність навіть після старіння протягом 240 днів. Визначено, що після плазмової обробки полімер проникає в шкіру або обволікає поверхню колагенових волокон з утворенням суцільної плівки, яка відіграє водозахисну дію. Згідно методу полімер полімеризували з використанням холодної плазми низького тиску, а потім його наносили на поверхню колагенового волокна у вигляді покриття, що призводило до підвищення гідрофобності поверхні шкіри загалом [57].

Загалом, представлений аналіз свідчить про спектр інноваційних матеріалів та сучасних технічних обробок щодо формування гідрофобності натуральних шкір різного рівня. При цьому доцільно використовувати обґрунтований підхід й здійснювати вибір гідрофобізуючих матеріалів та технічних обробок відповідно до рівня гідрофобізації та призначення натуральних шкір як взуттєвого матеріалу для виготовлення захисного, робочого чи військового взуття.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Отримані результати дослідження підтверджують, що хімічний склад та структура матеріалів, які використовуються в процесі виробництва шкіри, мають вирішальний вплив на її кінцеві властивості. Зокрема, процеси жирування-гідрофобізації та гідрофобізації, як ключові етапи виготовлення водостійких та водонепроникних шкір, дозволяють надати шкірі не лише гідрофобних властивостей, але й вплинути на її гігієнічні характеристики, еластичність та зносостійкість. Сучасні гідрофобізуючі матеріали на основі синтетичних жирувальних та синтетичних полімерних сполук, в тому числі їх модифіковані форми, здатні забезпечувати виробництво шкір з урахуванням різного рівня гідрофобності відповідно призначення кінцевого виробу та необхідних функціональних характеристик. Комбінований підхід до обробки шкіри, що включає різноманітні методи гідрофобізації та нанесення захисного полімерного покриття дозволяє досягти максимальних гідрофобних властивостей. Однак, існуючі технології мають певні обмеження, що пов'язано з використанням агресивних хімічних речовин, значних витрат сировини та впливом на довкілля.

Подальшим інноваційним рішенням в напрямі гідрофобізації шкір можуть бути технічні обробки, які істотно оптимізують виробництво, мають знижену матеріаломісткість, характеризуються більшою екологічністю. В результаті додаткових технологічних обробок натуральна шкіра може набувати високого рівня гідрофобності. Це зумовлює перспективність їх використання для виробництва тактичного взуття для військових. Також варто удосконалювати комплексні підходи багатоетапної гідрофобізації на етапах післядубильних та оздоблювальних процесів для створення багатофункціональних натуральних шкір з гідрофобними властивостями.

Література

1. Molinier C. E., Happillon T., Bouland N. Investigating the relationship between changes in collagen fiber orientation during skin aging and collagen/water interactions by polarized-FTIR microimaging. *Analyst*, 2015. 14, P. 6260-6268.
2. Reich G., Taeger T. From collagen to leather – the theoretical background. BASF Service center, 2007. 337 p.
3. He X., Wang Y. N., Zhou J., Wang H., Ding W. Suitability of Pore Measurement Methods for Characterizing the Hierarchical Pore Structure of Leather. *JALCA*, 2019. Vol. 114, P. 41-47.
4. Данилкович А. Г., Романюк О. О. Формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення : монографія / за редакцією А. Г. Данилковича. Рига, Латвія : Baltija Publishing, 2021. 198 с.
5. EN ISO 5403-1:2011, IULTCS/IUP 10-1:2011. Leather – Determination of water resistance of flexible leather - Part 1: Repeated linear compression (penetrometer). Data aktualizatsii: 01.01.2011.
6. ASTM D 2099-00. Standard Test Method for Dynamic Water Resistance of Shoe Upper Leather by the Maeser Water Penetration Tester. Data aktualizatsii: 01.01.2023.
7. Waterproof leather making. Checklist. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
8. Manufacturing water resistant leather. Water resistant products. Booklet. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
9. Martin Heise. Waterproof leather making process. Guidelines. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
10. Данилкович А.Г., Ліщук В.І., Формування гідрофобізованих шкіряних і хутрових матеріалів. *Наукові праці НУХТ*, 2020. Том 26, № 5. С. 32-40.
11. Мокроусова О. Р., Качан Р. В., Козарь О. П. Сучасні аспекти післядубильних процесів виробництва шкіри. *Технології та дизайн*, 2013. № 4 (9). С. 1–12.
12. Лисенко Н. В. Товарознавча оцінка шкір із гідрофобною обробкою для взуття спеціального призначення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.18.08. Львів, 2015. 57 с.
13. Ramon P., Agustín M., Factors influencing the waterproofing behavior of retanning-fatliquoring polymers. Part I. *JALCA*, 2004. Vol. 99, P. 409-415.
14. Danish P., Kneip M.; Modern hydrophobic systems: new water repellents and retannages for shoe uppers. *JALCA*, 1996. Vol. 91, P. 120-125.
15. Hodder J. J. Waterproof leather technologies and processes. *JALCA*, 1995. Vol. 90, P. 82-87.
16. Bertaux E., Le Marec E., Crespy D., Rossi, R., Hegemann, D.; Effects of siloxane plasma coating on the frictional properties of polyester and polyamide fabrics. *Surf. Coat. Technol.*, 2009. Vol. 204, P. 165-171.
17. Privett B. J., Youn J., Hong S.A.; Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2011. Vol. 27, P. 9597-9601.

18. Kleban M., Markgraf K., Reiners J. Waterproofing of leather-state of the art and new concepts. *JALCA*, 2002. Vol. 97, P. 487-495.
19. Данилкович А. Г. винахідник. Спосіб гідрофобізації-жирування еластичних шкір. Український патент, no 134919, 2018.
20. Jinxia D., Cai H., Biyu P. Influence of Hydrophobic Side Chain Structure on the Performance of Amphiphilic Acrylate Copolymers in Leather-making. *JSLTC*, 2016. Vol.100. № 2. P. 67-72.
21. Мокроусова О.Р., Данилкович А.Г., Олійник М.М. Спосіб жирування гідрофобізації шкіряного напівфабрикату. Український патент, no u200800949, 2008.
22. L. de, A. Lorenzi, F. Tassi, L. Draghi. Organic-inorganic Hybrid Coatings via Sol-gel Route for Leather Finishing. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 2019. Vol.114. № 8. P. 293-299.
23. He X., Huang Y., Xiao H., Xu X., Wang Y., Huang X., Shi B.; Tanning Agent Free Leather Making Enabled by the Dispersity of Collagen Fibers Combined with Superhydrophobic Coating. *Green Chem*, 2021, Vol. 23. P. 3581–3587.
24. Silvestre C. R., Blasco M. P. C., López S. R., Aguilar H. P., Limiñana M. Á. P., Gil E. B., Calpena E. O., Ais F. A. Hydrophobic Leather Coating for Footwear Applications by a Low-Pressure Plasma Polymerisation Process. *Polymers*, 2021. Vol. 13, P. 3549.
25. Ramesh R. R., Jonnalagadda R. R. Fabrication of Zirconium Based Coordination Polymers for Fluorine/Silane Free Superhydrophobic Coatings. *Chemical Engineering Journal*, 2022. P. 1431-1462.
26. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta*. 1997, Vol. 202, P. 1–8.
27. Kopp V. V., Agustini C. B., Gutterres M., Santos J. H. Z. Nanomaterials to Help Eco-Friendly Leather Processing. *Environ Sci Pollut Res*, 2021. Vol. 28, P.55905–55914.
28. Wang X., Wang W., Liu X., Wang Y. Amphoteric Functional Polymers for Leather Wet Finishing Auxiliaries: A Review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2021, Vol. 32. P. 1951–1964.
29. Hayakawa Y., Terasawa N., Hayashi E., Abe T. Synthesis of Novel Polymethacrylates Bearing Cyclic Perfluoroalkyl Groups. *Polymer*, 1998. Vol. 39. P.4151–4154.
30. Ramesh R. R., Arathanaikotti D., Javid, M. A., Vijayarangan K., Rathinam A. Studies on the Fabrication of Hydrophobic Coating Incorporating Bentonite Clay and its Effect on the Physical Properties of the Finished Leather. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 2023. Vol.118. № 2. P. 67-74.
31. Ruamcharoen J., Ratana T., Ruamcharoen P. Bentonite as a Reinforcing and Compatibilizing Filler for Natural Rubber and Polystyrene Blends in Latex Stage. *Polymer Engineering & Science*, 2014. Vol. 54, P. 1436–1443.
32. Bao Y., Ramesh R. R., Jonnalagadda R. R. Fabrication of Zirconium Based Coordination Polymers for Fluorine/Silane Free Superhydrophobic Coatings. *Chemical Engineering Journal*, 2022. Vol. 431. 134262.
33. Jia L., Wang L., Li J., Xiang J., Chen Y., Fan H. Silica-Embedded Polyurea Microspheres with Rough Surface for Matte Leather Finishing. *JALCA*, 2022. Vol. 117(5), P. 184-194.
34. Bao Y., Feng C., Wang C., Ma J., Tian C. Hygienic, Antibacterial, UV-Shielding Performance of Polyacrylate/ZnO Composite Coatings on a Leather Matrix. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. Vol. 518, 232–240.
35. Wang Z., Sun Z., Chen X., Zou W., Jiang X., Sun D., Yu M. Color Fastness Enhancement of Dyed Wood by Si-Sol@PDMS Based Superhydrophobic Coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022. 651:129701.
36. De Ferri L., Lorenzi A., Carcano E., Draghi L. Silk fabrics modification by sol-gel method. *Text. Res. J.*, 2017. Vol. 88. P. 99–107.
37. Cui H., Zayat M., Parejo P. G., Levy D. Highly Efficient Inorganic Transparent UV-Protective Thin-Film Coating by Low Temperature Sol-Gel Procedure for Application on Heat-Sensitive Substrates. *Adv. Mater.*, 2008. Vol. 20, P. 65–68.
38. Brinker C.J., Sherrer G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*, 1990. 462 p.
39. Ma J., Zhang X., Bao Y., Liu J. A facile spraying method for fabricating superhydrophobic leather coating. *Colloid Surface A.*, 2015. Vol. 472, P. 21 - 25.
40. Ferrero F., Periolatto M., Gozzelino G. Sol-Gel Process for Surface Modification of Leather. In: Nanotechnology and Nanomaterials *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 2017. P. 283 - 299.
41. Kaygusuz M., Meyer M., Junghans F., Aslan A. Modification of Leather Surface with Atmospheric Pressure Plasma and Nanofinishing. *Polym-Plast. Technol.*, 2021. Vol. 57, P. 260 - 268.
42. Tropmann A., Tanguy L., Koltay P., Zengerle R., Riegger L. Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics. *Langmuir*, 2012. 28, P. 8292–8295. DOI: 10.1021/la301283m
43. Pozzato A., Zilio S. D., Fois G., Vendramin D., Mistura G., Belotti M., Chen Y., Natali M. Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Nanoimprint Lithography. *Microelectronic Engineering*, 2006. Vol. 83, P. 884–888.
44. Ke Q., Fu W., Jin H., Zhang L., Tang T., Zhang, J. Fabrication of Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Based on Silica Micro-Nanoparticles and Polydimethylsiloxane. *Surface and Coatings Technology*, 2011. Vol. 205, P. 4910 - 4914.

45. Ma M., Mao Y., Gupta M., Gleason K. K., Rutledge G. C. Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition. *Macromolecules*, 2005. Vol. 38, P. 9742–9748.
46. Pan S., Kota A. K., Mabry J. M., Tuteja A. Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. Vol. 135, P. 578–581.
47. Zhao N., Shi F., Wang Z., Zhang X. Combining Layer-by-Layer Assembly with Electrodeposition of Silver Aggregates for Fabricating Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 2005. Vol. 21, P. 4713–4716.
48. Zhang X., Ye H., Xiao B., Yan L., Lv H., Jiang B. Sol–Gel Preparation of PDMS/Silica Hybrid Antireflective Coatings with Controlled Thickness and Durable Antireflective Performance. *J. Phys. Chem.*, 114. P. 19979–19983.
49. Latthe S. S., Imai H., Ganesan V., Venkateswara Rao A. Porous Superhydrophobic Silica Films by Sol–Gel Process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. Vol. 130, P.115–121.
50. Kim S. H., Kim J. H., Kang B. K., Uhm H. S. Superhydrophobic CF_x Coating via In-Line Atmospheric RF Plasma of He–CF₄–H₂. *Langmuir*, 2005. Vol. 21, № 26, P. 12213–12217.
51. Kayaoglu B. K., Ozturk E., Guner F. S., Uyar T. Improving hydrophobicity on polyurethane-based synthetic leather through plasma polymerization for easy care effect. *J. Coat. Technol. Res.*, 2013. Vol. 10, P. 549–558.
52. Cech V., Xu, L. H., Vanek J., Drzal L. T. Deposition of Single Plasma-Polymerized Vinyltriethoxysilane Films and their Layered Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006. Vol. 45, P. 8440–8444.
53. Cech V., Prikryl R., Balkova R., Grycova A., Vanek J. Plasma surface treatment and modification of glass fibers. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2002. Vol. 33, P. 1367–1372.
54. Nystrom D., Lindqvist J., Ostmark E. Superhydrophobic and self-cleaning bio-fiber surfaces via ATRP and subsequent postfunctionalization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009. 1(4). P. 816–823.
55. Samanta K. K., Joshi A. G., Jassal M., Agrawal A. K. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure. *Surf. Coat. Technol.* 2012, Vol. 213, P. 65–76.
56. Malshe P., Mazloupour M., El-Shafei A., Hauser P. Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon–cotton blend fabric. *Surf. Coat. Technol.* 2013, 217. P. 112–118.
57. Ya-e F., Xuepin L., Yanan W., Bi S. Improvements in Leather Surface Hydrophobicity through Low-pressure Cold Plasma Polymerization. *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 2014. Vol.109. № 3. P. 89–95.
58. Cech V. Plasma Polymer Film as a Model Interlayer for Polymer Composites. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006, Vol. 34, P.1148–1155.

References

1. Molinier C. E, Happillon T., Bouland N. Investigating the relationship between changes in collagen fiber orientation during skin aging and collagen/water interactions by polarized-FTIR microimaging. *Analyst*, 2015. 14, P. 6260–6268.
2. Reich G., Taeger T. From collagen to leather – the theoretical background. BASF Service center, 2007. 337 p.
3. He X., Wang Y. N., Zhou J., Wang H., Ding W. Suitability of Pore Measurement Methods for Characterizing the Hierarchical Pore Structure of Leather. *JALCA*, 2019. Vol. 114, P. 41–47.
4. Danylkovych A. H., Romaniuk O. O. Formuvannya shkirianykh i khutrovyykh materialiv spetsialnoho pryznachennia : monohrafiia / za redaktsiieiu A. H. Danylkovycha. Ryha, Latviia : Baltija Publishing, 2021. 198 s.
5. EN ISO 5403-1:2011, IULTCS/IUP 10-1:2011. Leather – Determination of water resistance of flexible leather - Part 1: Repeated linear compression (penetrometer). Data aktualizatsii: 01.01.2011.
6. ASTM D 2099-00. Standard Test Method for Dynamic Water Resistance of Shoe Upper Leather by the Maeser Water Penetration Tester. Data aktualizatsii: 01.01.2023.
7. Waterproof leather making. Checklist. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
8. Manufacturing water resistant leather. Water resistant products. Booklet. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
9. Martin Heise. Waterproof leather making process. Guidelines. Smit and Zoon. 2021. URL: <https://www.smitzoon.com/en/waterproof-leather/>
10. Danylkovych A.H., Lishchuk B.I., Formuvannya hidrofobizovanykh shkirianykh i khutrovyykh materialiv. Naukovi pratsi NUKhT, 2020. Tom 26, № 5. S. 32–40.
11. Мокроусова О. Р., Качан Р. В., Козарь О. П. Сучасні аспекти післядубильних процесів виробництва шкіри. *Технології та дизайн*, 2013. № 4 (9). С. 1–12.
12. Lysenko N. V. Tovaroznavcha otsinka shkir iz hidrofobnoiu obrobkoiu dlia vzuttia spetsialnoho pryznachennia : avtofef. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kand. tekhn. nauk : 05.18.08. Lviv, 2015. 57 s.
13. Ramon P., Agustín M., Factors influencing the waterproofing behavior of retanning-fatliquoring polymers. Part I. *JALCA*, 2004. Vol. 99, P. 409–415.
14. Danish P., Kneip M.; Modern hydrophobic systems: new water repellents and retannages for shoe uppers. *JALCA*, 1996. Vol. 91, P. 120–125.
15. Hodder J. J. Waterproof leather technologies and processes. *JALCA*, 1995. Vol. 90, P. 82–87.
16. Bertaux E., Le Marec E., Crespy D., Rossi, R., Hegemann, D.; Effects of siloxane plasma coating on the frictional properties of polyester and polyamide fabrics. *Surf. Coat. Technol.*, 2009. Vol. 204, P. 165–171.
17. Privett B. J., Youn J., Hong S.A.; Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2011. Vol. 27, P. 9597–9601.
18. Kleban M., Markgraf K., Reiners J. Waterproofing of leather-state of the art and new concepts. *JALCA*, 2002. Vol. 97, P. 487–495.
19. Danylkovych A. H. vynakhidnyk. Sposib hidrofobizatsii-zhyruvannia elastychnykh shkir. Ukrainskyi patent, no 134919, 2018.

20. Jinxia D., Cai H., Biyu P. Influence of Hydrophobic Side Chain Structure on the Performance of Amphiphilic Acrylate Copolymers in Leather-making. *JSLTC*, 2016. Vol.100. № 2. P. 67-72.
21. Mokrousova O.R., Danylkovych A.H., Oliinyk M.M. Sposib zhyruvannia hidrofobizatsii shkirianoho napivfabrykatu. Ukrainnyi patent, no u200800949, 2008.
22. L. de, A. Lorenzi, F. Tassi, L. Draghi. Organic-inorganic Hybrid Coatings via Sol-gel Route for Leather Finishing. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 2019. Vol.114. № 8. P. 293-299.
23. He X., Huang Y., Xiao H., Xu X., Wang Y., Huang X., Shi B.; Tanning Agent Free Leather Making Enabled by the Dispersivity of Collagen Fibers Combined with Superhydrophobic Coating. *Green Chem.* 2021, Vol. 23. P. 3581–3587.
24. Silvestre C. R., Blasco M. P. C., López S. R., Aguilar H. P., Limiñana M. Á. P., Gil E. B., Calpena E. O., Ais F. A. Hydrophobic Leather Coating for Footwear Applications by a Low-Pressure Plasma Polymerisation Process. *Polymers*, 2021. Vol. 13, P. 3549.
25. Ramesh R. R., Jonnalagadda R. R. Fabrication of Zirconium Based Coordination Polymers for Fluorine/Silane Free Superhydrophobic Coatings. *Chemical Engineering Journal*, 2022. P. 1431-1462.
26. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta*. 1997, Vol. 202, P. 1–8.
27. Kopp V. V., Agustini C. B., Gutierrez M., Santos J. H. Z. Nanomaterials to Help Eco-Friendly Leather Processing. *Environ Sci Pollut Res*, 2021. Vol. 28, P.55905–55914.
28. Wang X., Wang W., Liu X., Wang Y. Amphoteric Functional Polymers for Leather Wet Finishing Auxiliaries: A Review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2021, Vol. 32. P. 1951–1964.
29. Hayakawa Y., Terasawa N., Hayashi E., Abe T. Synthesis of Novel Polymethacrylates Bearing Cyclic Perfluoroalkyl Groups. *Polymer*, 1998. Vol. 39. P.4151–4154.
30. Ramesh R. R., Arathanaikotti D., Javid, M. A., Vijayarangan K., Rathinam A. Studies on the Fabrication of Hydrophobic Coating Incorporating Bentonite Clay and its Effect on the Physical Properties of the Finished Leather. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 2023. Vol.118. № 2. P. 67-74.
31. Ruamcharoen J., Ratana T., Ruamcharoen P. Bentonite as a Reinforcing and Compatibilizing Filler for Natural Rubber and Polystyrene Blends in Latex Stage. *Polymer Engineering & Science*, 2014. Vol. 54, P. 1436–1443.
32. Bao Y., Ramesh R. R., Jonnalagadda R. R. Fabrication of Zirconium Based Coordination Polymers for Fluorine/Silane Free Superhydrophobic Coatings. *Chemical Engineering Journal*, 2022. Vol. 431. 134262.
33. Jia L., Wang L., Li J., Xiang J., Chen Y., Fan H. Silica-Embedded Polyurea Microspheres with Rough Surface for Matte Leather Finishing. *JALCA*, 2022. Vol. 117(5), P. 184-194.
34. Bao Y., Feng C., Wang C., Ma J., Tian C. Hygienic, Antibacterial, UV-Shielding Performance of Polyacrylate/ZnO Composite Coatings on a Leather Matrix. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. Vol. 518, 232–240.
35. Wang Z., Sun Z., Chen X., Zou W., Jiang X., Sun D., Yu M. Color Fastness Enhancement of Dyed Wood by Si-Sol@PDMS Based Superhydrophobic Coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022. 651:129701.
36. De Ferri L., Lorenzi A., Carcano E., Draghi L. Silk fabrics modification by sol–gel method. *Text. Res. J.*, 2017. Vol. 88. P. 99–107.
37. Cui H., Zayat M., Parejo P. G., Levy D. Highly Efficient Inorganic Transparent UV-Protective Thin-Film Coating by Low Temperature Sol-Gel Procedure for Application on Heat-Sensitive Substrates. *Adv. Mater.*, 2008. Vol. 20, P. 65–68.
38. Brinker C.J., Sherrer G.W. Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing. *Academic Press*, 1990. 462 P.
39. Ma J., Zhang X., Bao Y., Liu J. A facile spraying method for fabricating superhydrophobic leather coating. *Colloidd Surface A.*, 2015. Vol. 472, P. 21 - 25.
40. Ferrero F., Periolatto M., Gozzelino G. Sol-Gel Process for Surface Modification of Leather. In: *Nanotechnology and Nanomaterials Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 2017. P. 283 - 299.
41. Kaygusuz M., Meyer M., Jungmans F., Aslan A. Modification of Leather Surface with Atmospheric Pressure Plasma and Nanofinishing. *Polym-Plast. Technol.*, 2021. Vol. 57, P. 260 - 268.
42. Tropmann A., Tanguy L., Koltay P., Zengerle R., Riegger L. Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics. *Langmuir*, 2012. 28, P. 8292–8295. DOI: 10.1021/la301283m
43. Pozzato A., Zilio S. D., Fois G., Vendramin D., Mistura G., Belotti M., Chen Y., Natali M. Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Nanoimprint Lithography. *Microelectronic Engineering*, 2006. Vol. 83, P. 884–888.
44. Ke Q., Fu W., Jin H., Zhang L., Tang T., Zhang, J. Fabrication of Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Based on Silica Micro-Nanoparticles and Polydimethylsiloxane. *Surface and Coatings Technology*, 2011. Vol. 205, P. 4910 - 4914.
45. Ma M., Mao Y., Gupta M., Gleason K. K., Rutledge G. C. Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition. *Macromolecules*, 2005. Vol. 38, P. 9742–9748.
46. Pan S., Kota A. K., Mabry J. M., Tuteja A. Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. Vol. 135, P. 578–581.
47. Zhao N., Shi F., Wang Z., Zhang X. Combining Layer-by-Layer Assembly with Electrodeposition of Silver Aggregates for Fabricating Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 2005. Vol. 21, P. 4713–4716.
48. Zhang X., Ye H., Xiao B., Yan L., Lv H., Jiang B. Sol–Gel Preparation of PDMS/Silica Hybrid Antireflective Coatings with Controlled Thickness and Durable Antireflective Performance. *J. Phys. Chem.*, 114. P. 19979–19983.
49. Latthe S. S., Imai H., Ganesan V., Venkateswara Rao A. Porous Superhydrophobic Silica Films by Sol–Gel Process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. Vol. 130, P.115–121.
50. Kim S. H., Kim J. H., Kang B. K., Uhm H. S. Superhydrophobic C_Fx Coating via In-Line Atmospheric RF Plasma of He–CF₄–H₂. *Langmuir*, 2005. Vol. 21, № 26, P. 12213–12217.
51. Kayaoglu B. K., Ozturk E., Guner F. S., Uyar T. Improving hydrophobicity on polyurethane-based synthetic leather through plasma polymerization for easy care effect. *J. Coat. Technol. Res.*, 2013. Vol. 10, P. 549-558.
52. Cech V., Xu, L. H., Vanek J., Drzal L. T. Deposition of Single Plasma-Polymerized Vinyltriethoxysilane Films and their Layered Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006. Vol. 45, P. 8440-8444.
53. Cech V., Prikryl R., Balkova R., Grycova A., Vanek J. Plasma surface treatment and modification of glass fibers. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2002. Vol. 33, P. 1367-1372.
54. Nystrom D., Lindqvist J., Ostmark E. Superhydrophobic and self-cleaning bio-fiber surfaces via ATRP and subsequent postfunctionalization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009. 1(4). P. 816-823.
55. Samanta K. K., Joshi A. G., Jassal M., Agrawal A. K. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure. *Surf. Coat. Technol.* 2012, Vol. 213, P. 65-76.

-
56. Malshe P., Mazloupour M., El-Shafei A., Hauser P. Multi-functional military textile: Plasma-induced graft polymerization of a C6 fluorocarbon for repellent treatment on nylon–cotton blend fabric. *Surf. Coat. Technol.* 2013, 217. P. 112-118.
57. Ya-e F., Xuepin L., Yanan W., Bi S. Improvements in Leather Surface Hydrophobicity through Low-pressure Cold Plasma Polymerization. *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 2014. Vol.109. № 3. P. 89-95.
58. Cech V. Plasma Polymer Film as a Model Interlayer for Polymer Composites. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006, Vol. 34, P.1148-1155.