

## Badanie procesu starzenia wierzchnich skór obuwniczych pod wpływem promieniowania UV

The study of aging upper leather materials when exposed to UV radiation

Krzysztof Krysiak\*, Wioleta Serweta, Katarzyna Ławińska

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi

---

### Abstrakt

Artykuł opisuje analizę zmian szybkości procesów starzenia skórzanych materiałów obuwiczych wierzchnich poprzez zmianę ich barwy. Badania przeprowadzono w symulatorze przyspieszonego procesu starzenia Q-SUN Xenon Test Chamber. Do oceny trwałości barwy na światło dzienne zastosowano międzynarodową skalę niebieską według PN – EN ISO105-B02: 2014, a do oceny zmiany barwy – skalę szarą według normy PN – EN ISO 105 – A02. Ocenę instrumentalną wykonano z wykorzystaniem zaleceń normy PN – EN ISO 105-A05 oraz własne doświadczenia. Efektem badań było uszeregowanie skórzanych materiałów wierzchnich pod względem odporności ich barwy na światło.

### Abstract

The aim of research was analysis of ageing of upper leather materials connected with colour changes. The research was done with use of ageing chamber – XENOTEST. To the determine of colour resistance of leather materials, the Blue Wool Standard was applied (according to PN – EN ISO105-B02:2014). The changes of colour were registered by grey scale according to ISO 105 – A02. Instrumental measurements of colour changes were taken according to PN – EN ISO 105 – A05. The result of this study was the arrangement of the upper leather materials in terms of their colour resistance to light.

*Słowa kluczowe:* procesy starzenia skóry, fotodegradacja, odporność na promieniowanie UV;

*Keywords:* leather ageing processes, photodegradation, UV resistance;

---

## 1. Wstęp

Procesy zmian strukturalnych, które zachodzą w skórze pod wpływem długotrwałego działania czynników zewnętrznych i prowadzą do pogorszenia jej właściwości użytkowych, nosi nazwę starzenia [1]. Głównymi czynnikami wpływającymi na degradację materiałów skórzanych są temperatura, wilgotność względna i promieniowanie UV [2-4].

Jednym ze wskaźników świadczących o zmianie struktury materiałów skórzanych jest zmiana ich barwy [5-7]. Do starzenia materiałów – w szczególności tych, o charakterze

---

\* autor korespondencyjny: Krzysztof Krysiak: k.krysiak@ips.lodz.pl

włóknistym, w sposób najbardziej istotny przyczynia się promieniowanie nadfioletowe (UV) [8, 9]. Stanowi ono niewidzialne promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 200 do 400 nm. Promieniowanie to inicjuje procesy starzenia materiałów – począwszy od zmiany barwy, poprzez matowienie, aż do spękania i degradacji, głównie w warstwie przypowierzchniowej.

Skóra stanowi szczególny rodzaj materiału o strukturze wielowarstwowej, zbudowanej głównie z włókien kolagenowych. Jej usieciowane nadaje skórze charakterystyczne właściwości, takie jak: odporność na światło i ścieranie, podatność na abrazję, izolacyjność cieplną, własności konduktywno-dyfuzyjne itp. [10].




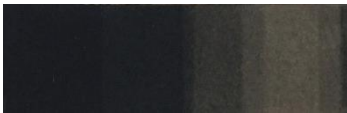

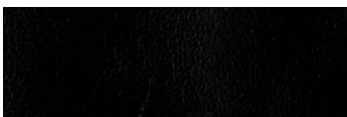



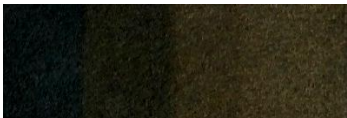
W ostatnich dwóch dekadach powstało wiele prac poświęconych badaniom zmian struktur kolagenowych podczas naświetlania promieniowaniem UV. W pracach [11-12] opisano proces fotodegradacji struktur kolagenowych. Z kolei Cheng–Kung L. i inni [13] przedstawili ujemny wpływ promieniowania oraz temperatury na trwałość barwy i niektórych właściwości mechanicznych materiałów skórzanych, jak: wytrzymałość na rozciąganie, odporność na rozprzestrzenianie pęknięć, czy sztywność przy zginaniu. W niniejszym artykule podjęto tematykę starzenia skóry pod wpływem promieniowania UV, uznając to zagadnienie za istotne z punktu widzenia trwałości i funkcjonalności obuwia. W trakcie jego użytkowania zachodzą naturalne procesy starzenia generowane warunkami środowiskowymi, takimi jak ekspozycja na promieniowanie świetlne, wilgotność powietrza oraz czynniki mechaniczne.

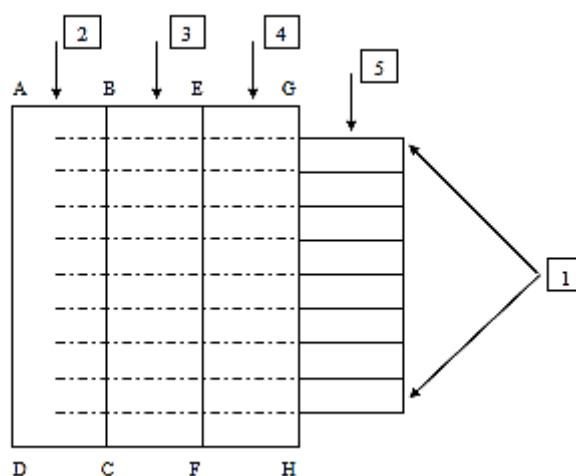
## **2. Materiał i metoda**

Celem pracy było zbadanie procesu starzenia pod wpływem działania promieniowania UV dla wybranych materiałów skórzanych stosowanych na wierzch obuwia. Charakterystykę poszczególnych próbek przedstawia tab. 1.

W celu określenia szybkości postępowania procesów starzenia dokonano badań w symulatorze przyspieszonego procesu starzenia Q-SUN Xenon Test Chamber. Do oceny odporności wybarwień zastosowano normę PN-EN ISO 105-B02:2014 [14]. Ułożenie badanych próbek względem wzorców i przesłon przedstawiono na rys. 1.

Tab. 1. Charakterystyka materiałów skórzanych.

Lp.	Symbol	Opis	Widok próbki oryginalnej	Widok próbki po naświetleniu maksymalnym
1.	W1	welur czarny		
2.	W2	welur granatowy		
3.	S1	skóra bydlęca obuwkowa		
4.	S2	skóra bydlęca galanteryjna		
5.	N1	nubuk		



Rys. 1. Ułożenie badanych próbek względem wzorców i przesłon (1 – ośmiostopniowa skala niebieska, 2 – obszar zasłonięty, 3, 4, 5 – odpowiednio pierwszy, drugi i trzeci okres ekspozycji).

Zgodnie ze wskazaną normą, test płowienia wykonano w świetle łukowej lampy ksenonowej o temperaturze barwowej 5500 - 6500K, chłodzonej powietrzem. Ocenę trwałości na światło przeprowadzono poprzez porównanie ze zmianą wzorców skali niebieskiej (rys. 2), a do oceny zmiany barwy tej skali zastosowano skalę szarą [15]. Badane próbki skóry o wymiarach 1x4,5 cm poddano naświetlaniu w warunkach opisanych w tab. 2.

**Tab. 2.** Warunki środowiskowe w komorze starzeniowej.

Środowiskowe warunki naświetlania (normalne)	
Temperatura w komorze	37°C
Temperatura czarnego termometru	47±3°C
Wilgotność efektywna	40%
Wilgotność względna	w odniesieniu do efektywnej
Natężenie promieniowania	na poziomie 42±2 W/m <sup>2</sup> dla zakresu długości fali (300 – 400nm).

Następnie, zmiany barwy badanej próbki porównywano za pomocą szarej skali do oceny kontrastu, w odniesieniu do zmiany barwy niebieskich wzorców (rys. 2).



**Rys. 2.** Wzorce skali niebieskiej.

Naświetlanie prowadzono etapowo – pierwszy etap polegał na naświetlaniu z przesłoną przesłaniającą ¼ badanej powierzchni. Po 3 h naświetlania prób i wzorców niebieskiej skali sprawdzono wstępne zmiany barwy na badanych próbach i wzorcach, nie zmieniając jeszcze przesłanianej powierzchni. W tym czasie na wzorcu 2 skali odnotowano zmianę barwy na poziomie stopnia 3 szarej skali. Ta wstępna ocena jest wykonywana celem zidentyfikowania niskich odporności: 1, 2, 3. Następnie kontynuowano naświetlanie do momentu, gdy na wzorcu 4 zostanie uzyskana zmiana barwy odpowiadająca poziomowi 4 szarej skali. W kolejnym etapie założono przesłonę przesłaniającą ½ powierzchni i kontynuowano naświetlanie do momentu, gdy zmiana na wzorcu nr 6 odpowiada stopniowi 4 szarej skali, a następnie przesłonięto ¾ powierzchni. Norma zaleca naświetlanie do momentu uzyskania zmiany na wzorcu nr 7 – odpowiadającej stopniowi 4 skali szarej. W przedstawianych przez autorów badaniach, z uwagi

na bardzo długi czas naświetlania konieczny do osiągnięcia takiego kontrastu na wzorcu nr 7, naświetlanie przerwano po 154 godzinach.

Odporność na starzenie badanych próbek określano za pomocą oceny wzrokowej, jak również na podstawie pomiaru ich charakterystyk widmowych na spektrofotometrze.

W metodzie instrumentalnej wykorzystano zalecenia normy [14] oraz PN-EN ISO 105-A05:2000 [16]. Procedura oceny odporności na światło wskazuje na dwa momenty w trakcie naświetlania prób tj. moment osiągnięcia na naświetlanej próbce stopnia 4 szarej skali oraz moment osiągnięcia na naświetlanej próbce poziomu 3 według tej skali. Przeliczenie zmiany barwy próbki na stopnie szarej skali podaje norma [16]. Następnie ocenia się zmianę barwy na wzorcach niebieskich w tych momentach czasowych i sprawdza, na którym wzorcu niebieskiej skali zmiana jest najbliższa. Ostateczna ocena odporności próbki to średnia arytmetyczna tych dwóch ocen.

W niniejszej publikacji wykorzystano w ocenie odporności na światło metodykę przedstawioną w pracy [17]. Zakłada ona obserwację kinetyki procesu płowienia w dłuższym okresie czasu, tj. do osiągnięcia na naświetlanych próbkach zmian barwy odpowiadających poziomowi 1 szarej skali.

W ramach badań sprawdzono, czy dla wytypowanych próbek można stosować przedstawiony w pracy [17] matematyczny model kinetyki procesu płowienia w zakresie zmian barwy do poziomu 1 szarej skali. Dodatkowo wykonano obliczenia i analizy dla większych różnic barwy. Kontrast obliczony w oparciu o wzory podane w normie osiąga teoretycznie poziom poniżej 1 (klasyczna szara skala obejmuje zakres zmian barwy od 5 do 1).

### **3. Rezultaty**

#### **3.1. Wizualna ocena odporności badanych prób na światło sztuczne**

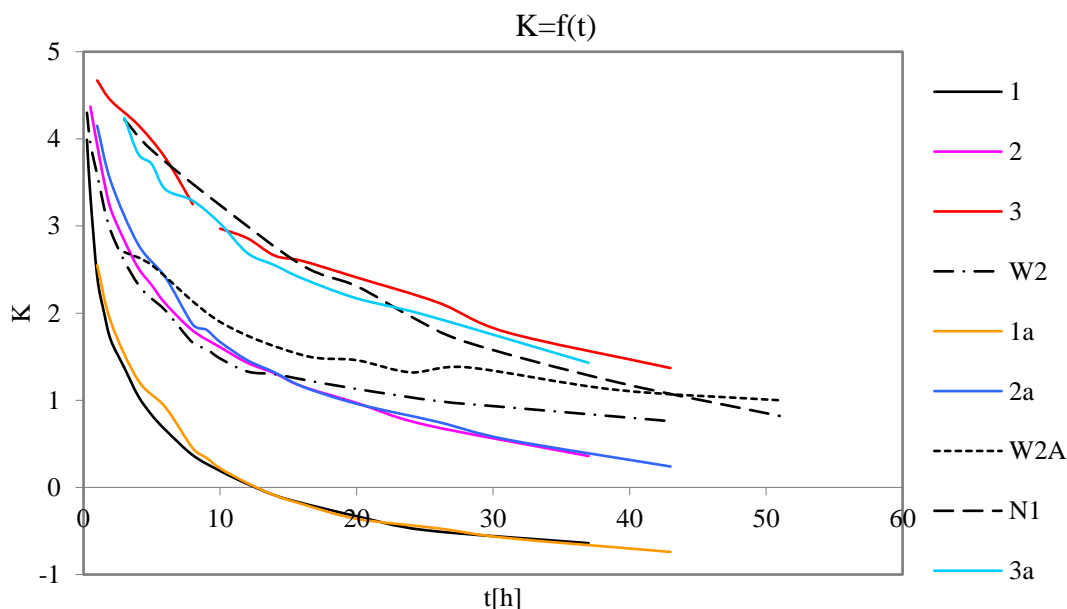
Próby oznaczone symbolami W2, N1, W1, S1 i S2 naświetlano w warunkach opisanych w punkcie 2 przez 154 godziny, zmieniając przesłony w trakcie naświetlania zgodnie z opisaną procedurą. Ocena organoleptyczna przeprowadzona po naświetlaniu wskazuje na bardzo niską odporność na światło próbki W2 - 2 według niebieskiej skali. Prawie cała zmiana barwy tej próbki dokonała się w pierwszych godzinach naświetlania. Jest to próbka o jasnej, pastelowej barwie, o niewielkim nasyceniu. Nieco bardziej odporna na światło okazała się próbka N1 (3 według niebieskiej skali). Średnio odporna próbka W1 wykazuje odporność na poziomie 4. Próbki oznaczone symbolami S1 i S2 praktycznie nie zmieniły się podczas naświetlania. Ich

odporność wynosi ponad 6. Dokładniejsza ocena wymaga znacznie dłuższego czasu naświetlania.

### 3.2. Kinetyka płowienia wzorców niebieskiej skali i badanych prób

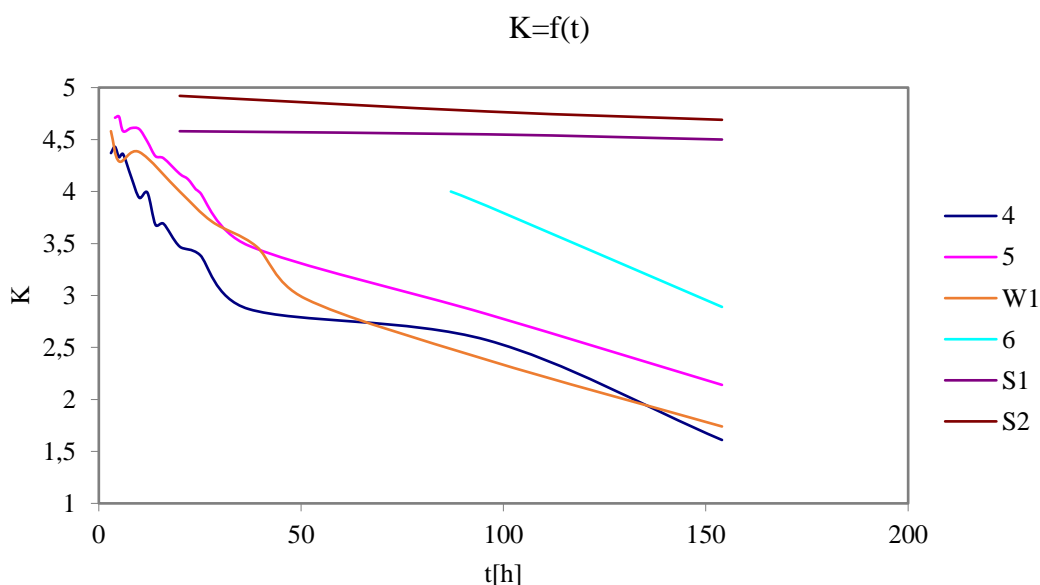
W czasie naświetlania monitorowano zmiany barwy według szarej skali do oceny kontrastu zarówno dla badanych próbek, jak i wzorców niebieskiej skali. Dla próbki W2 oraz W2a (powtórzenie naświetlania materiału W2) oraz dla wzorców 1, 2, 3 niebieskiej skali naświetlanie powtórzono, znacznie częściej sprawdzając zmiany kontrastu. Są to materiały niewymagające dłuższego naświetlania. Zmiany na ich powierzchni zachodzą stosunkowo szybko. Wyniki pomiarów na tych materiałach oraz na próbce N1 przedstawiono na rys. 3.

Krzywe ilustrujące zmiany kontrastu w funkcji czasu dla wzorców niebieskiej skali oraz próbek W2 i N1 przypominają hiperbole opisane w monografii [17]. Dla próby W2 zmiany barwy, podczas naświetlania dłuższego niż 15 godzin, są niewielkie. Krótsze okresy naświetlania lokują krzywe dla tej próbki w pobliżu krzywych ilustrujących przebieg procesu płowienia dla wzorca 2 niebieskiej skali. Proces płowienia próbki N1 ilustruje krzywa granatowa ulokowana w sąsiedztwie krzywych ilustrujących przebieg procesu płowienia dla wzorca 3 niebieskiej skali.



**Rys. 3.** Zależność kontrastu od czasu naświetlania dla wzorców 1, 2, 3 oraz próbek W2, W2a i N1.

Na rysunku 4 zilustrowano zmiany kontrastu  $K$  w funkcji czasu naświetlania próbek bardziej odpornych, tj. próby W1 oraz S1 i S2, a także wzorców 4, 5, 6 niebieskiej skali. Krzywa ilustrująca tę zależność dla próbki W1 jest podobna do krzywych odpowiadających wzorcom 4 i 5. Dla próbek S1 i S2 zmiany barwy są tak małe, że można przyjąć, iż proces płowienia tych próbek jeszcze się nie rozpoczął. Wykresy  $K=f(t)$  są dla nich umiejscowione powyżej krzywej dla wzorca 6. Próba oceny odporności na światło wykonywana w oparciu o analizę przebiegu krzywych  $K=f(t)$  wydaje się być utrudniona. Pokazuje to przykład próbki W1. Wykres tej zależności dla próbki W1 „balansuje” między krzywymi dla wzorców 4 i 5, co utrudnia jednoznaczną ocenę procesu płowienia.

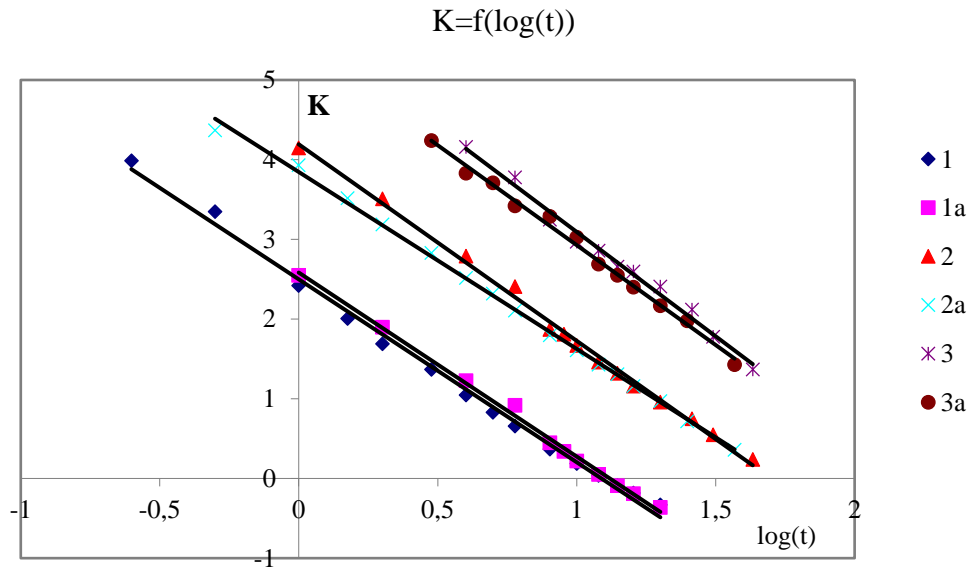


Rys. 4. Zależność kontrastu od czasu naświetlania dla wzorców 4, 5, 6 oraz próbek W1, S1 i S2.

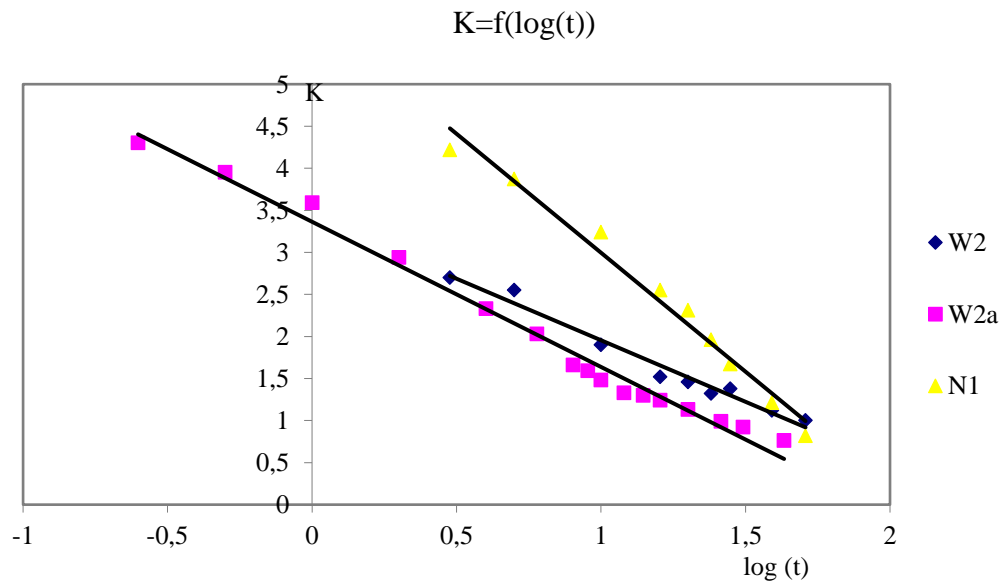
Bardziej precyzyjna jest ocena instrumentalna. Wymaga ona jednak dokładnego wychwycenia dwóch momentów czasowych to znaczy, gdy dana próbka podczas naświetlania osiągnie wartości kontrastu 4 i 3 według szarej skali i ustalenia w tych momentach poziomu spłowienia dla wzorców skali niebieskiej. Wzorce niebieskiej skali, ulokowane pod względem tych zmian najbliższej badanej próbki, determinują ocenę jej odporności.

Znacznym ułatwieniem w analitycznej ocenie odporności jest przyjęcie matematycznego modelu najlepiej odwzorowującego krzywe na rysunkach 3 i 4. Wcześniejsze analizy, opisane w monografii [17], sugerują, że dobrym modelem dla tekstyliów jest model wykorzystujący transformację logarytmiczną osi czasu. Zależności  $K=f(\log(t))$  przybierają postać prostych. Linearyzacja tych zależności znacznie ułatwia obliczenia. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono

zależności  $K=f(\log(t))$  dla wzorców 1, 2, 3 niebieskiej skali i próbek o niskiej odporności W2 i N1. Wzory liniowych równań regresji oraz kwadraty współczynników korelacji uzyskane dla poszczególnych wzorców oraz prób przedstawiono w tab. 3.



**Rys. 5.** Zależność kontrastu od logarytmu czasu naświetlania dla wzorców 1, 2, 3 i powtórnego naświetlania 1a, 2a, 3a.



**Rys. 6.** Zależność kontrastu od logarytmu czasu naświetlania dla próbek W2 i N1 i powtórnego naświetlania W2a.

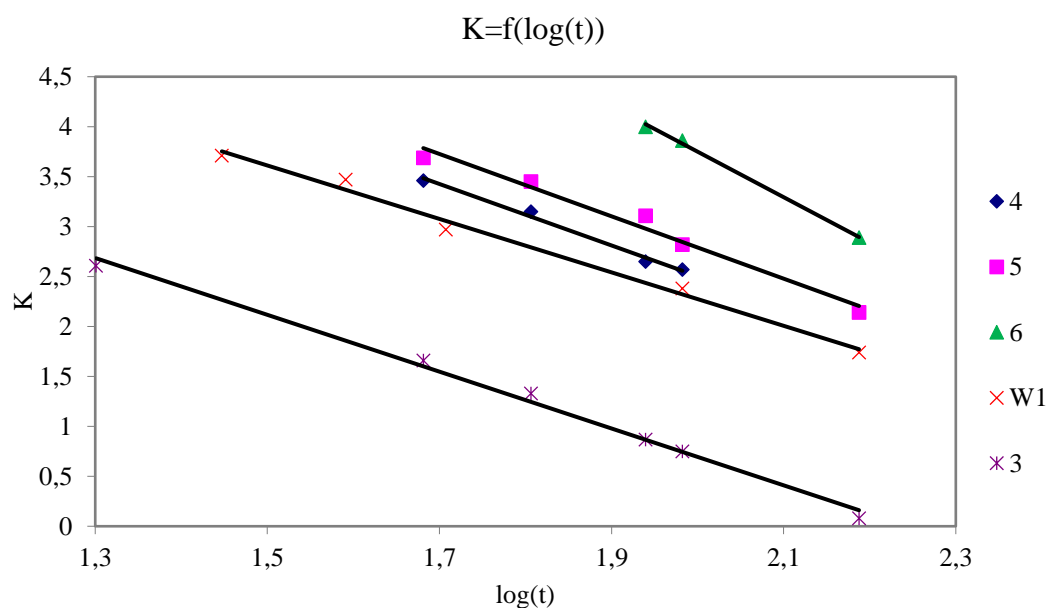


**Tab. 3.** Uzyskane zależności liniowe wraz z współczynnikiem dopasowania  $R^2$  dla wzorców 1, 2, 3, próbek W2 i N1 oraz powtórnego naświetlania 1a, 2a, 3a, W2a.

Próbka/wzorzec	Zależność liniowa $K=f(\log(t))$	$R^2$
1	$y = -2,2949x + 2,4988$	0,9953
1a	$y = -2,3085x + 2,5835$	0,9961
2	$y = -2,4658x + 4,1929$	0,996
2a	$y = -2,22x + 3,8454$	0,9984
3	$y = -2,6191x + 5,7126$	0,9896
3a	$y = -2,5063x + 5,4339$	0,9937
N1	$y = -2,8284x + 5,8241$	0,9798
W2	$y = -1,4633x + 3,4182$	0,9764
W2a	$y = -1,7265x + 3,3639$	0,9872

Wartości współczynników  $R^2$  wskazują na bardzo dobre dopasowanie modelu dla wzorców niebieskiej skali. Współczynniki  $R^2$  dla badanych próbek są nieco mniejsze, ale dopasowanie modelu należy uznać, jako dobre.

Tab. 4 oraz rys. 7 ilustruje analogiczne dopasowanie modelu dla wzorców 4, 5, 6 niebieskiej skali i próbki W1. Dla porównania zamieszczono również odniesienie do wzorca 3. Na tej podstawie wnioskować można, że próbka W1 plasuje się znacznie powyżej wartości  $K$  osiąganych dla wzorca 3. Również w tym przypadku osiąga się dobre dopasowanie do przyjętego modelu.



**Rys. 7.** Zależność kontrastu od logarytmu czasu naświetlania dla wzorców 3-6 niebieskiej skali oraz próbki W1.

**Tab. 4.** Uzyskane zależności liniowe wraz z współczynnikiem dopasowania  $R^2$  dla wzorców 3, 4, 5, 6 i próbki W1.

Próbka/wzorzec	Zależność liniowa $K=f(\log(t))$	$R^2$
3	$y = -2,8448x + 6,3837$	0,9941
4	$y = -3,0779x + 8,6588$	0,9910
5	$y = -3,1207x + 9,0318$	0,9766
6	$y = -4,5549x + 12,859$	0,9979
W1	$y = -2,6753x + 7,6245$	0,9907

### 3.3. Instrumentalna ocena odporności na światło

Dla potrzeb instrumentalnej oceny odporności badanych próbek na światło obliczono z prostych regresji momenty czasowe, w których badane próby osiągają kontrasty na poziomie 4 i 3 według szarej skali. Wyniki zawarto w tab. 5.

**Tab. 5.** Czas (w godzinach), po którym próbki W2a, W2, N1 i W1 wykazują spłowienie w stopniu 4 i 3 wg szarej skali.

próba	W2a	W2	N1	W1
poziom 4	0,43	0,40	4,41	22,6
poziom 3	1,62	1,93	9,97	53,5

Dla próbek W2 i W2a obliczono średni czas, po którym spłowienie próbek wykazuje wartość 4 i 3. Korzystając z tych danych oraz wzorów dla prostych regresji wzorców 1 i 2 niebieskiej skali, obliczono poziomy spłowienia wzorców dla czasów podanych w tabeli 5. Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 6.

**Tab. 6.** Poziomy spłowienia wzorców 1 i 2 dla czasów ( $t_1$  i  $t_2$ ), po których próba W2 wykazuje stopień spłowienia 4 i 3.

wzorzec	"1"	1a	"2"	2a	1 średni	2 średni
poziom spłowienia dla $t_1=0,42h$	3,46	3,38	4,70	5,14	3,4	4,9
poziom spłowienia dla $t_2=1,77h$	2,01	1,93	3,29	3,58	2,0	3,4

Analizując dane z tabeli 6 można zauważyć, że gdy próba W2 osiąga poziom spłowienia 4 (po czasie  $t_1=0,42$  h), to wzorzec 1 osiąga poziom pomiędzy 3 i 4 według szarej skali (dokładnie 3,4), zaś wzorzec 2 osiąga poziom około 5 (dokładnie 4,9). Na tej podstawie lokujemy próbkę W2 pomiędzy wzorcem 1 a 2.

Z kolei, gdy próba W2 osiąga poziom spłowienia 3 (po czasie  $t_2 = 1,77$  h), to wzorzec 1 osiąga poziom spłowienia 2, a wzorzec 2 poziom pomiędzy 3 a 4 (dokładnie 3,4). W tym przypadku

lokujemy próbę W2 tak, jak poprzednio, pomiędzy wzorcami 1 a 2. Ostateczna odporność to średnia arytmetyczna powyżej ustalonych oznaczeń, która wynosi 1.5. W podobny sposób obliczamy odporności dla prób N1 i W1.

W tab. 7 zamieszczono poziom spłowienia wzorca 3 i 3a po czasie, kiedy próba N1 osiąga poziom 4 i poziom 3. W tym celu wykorzystano wzory dla prostych regresji tych wzorców oraz dane odnośnie odpowiednich czasów z tabeli 5. W podobny sposób obliczono poziom spłowienia wzorców 4 i 5 po czasie, kiedy próba W1 osiąga poziomy 4 i 3. W tym celu wykorzystano dane czasowe dla W1 z tabeli 6 oraz wzory odpowiednich prostych regresji dla wzorców 4 i 5.

**Tab. 7.** Poziomy spłowienia wzorców 3, 3a i  $3_{\text{średni}}$  dla czasów ( $t_1$  i  $t_2$ ), po których próba W2 osiąga poziomy 4 i 3 oraz poziomy spłowienia wzorców 4 i 5 dla czasów, po których próba W1 osiąga poziomy 4 i 3.

worzec	3	3a	3 <i>średni</i>	4	5
poziom spłowienia dla $t_1=0.42h$	3,82	4,02	3,92	4,26	4,80
poziom spłowienia dla $t_2=1.77h$	2,93	3,10	3,01	3,19	3,64

Analizując dane zamieszczone w tab. 7 można zauważyć, że w momencie, w którym próba N1 osiąga poziom 4, wzorzec 3 niebieskiej skali również osiąga poziom 4 (dokładnie 3,9), zaś po czasie  $t_2$ , kiedy próba N1 płowieje do poziomu 3, wzorzec 3 niebieskiej skali również osiąga poziom 3. Zatem odporność na światło próby N1 wynosi 3.

Proces płowienia próby W1 porównano do procesu płowienia wzorca 4 i 5 niebieskiej skali. Po czasie naświetlania  $t_1$ , w którym próbka osiąga poziom 4, wzorzec 4 niebieskiej skali osiąga poziom spłowienia zbliżony do 4 (dokładnie 4,26), a wzorzec 5 niebieskiej skali niewiele się zmienia (poziom 4,80). Po czasie  $t_2$ , w którym próbka W1 osiąga poziom 3, wzorzec 4 osiąga poziom w przybliżeniu równy 3 (dokładnie 3,19), natomiast wzorzec 5 osiąga poziom pomiędzy 3 a 4 (dokładnie 3,64). Zatem proces płowienia próby W1 jest najbardziej zbliżony do analogicznego procesu dla wzorca 4. Odporność próbki W1 na światło wynosi 4.

#### 4. Wnioski

Analiza procesu płowienia wybarwionych materiałów skórzanych wskazuje na znaczne podobieństwa do procesu płowienia wybarwionych tekstyliów. Matematyczny model zjawiska wspomagający ocenę instrumentalną odporności wyrobów tekstylnych na światło sztuczne wydaje się być równie przydatny dla materiałów skórzanych. Jego zastosowanie potwierdzają badania materiałów skórzanych o niskiej i średniej odporności. Obecnie kontynuowane są prace

nad weryfikacją przydatności opisanej w artykule metodyki dla materiałów skórzanych o wysokiej odporności na światło.

Przeprowadzona analiza pozwoliła uszeregować badane skórzane materiały wierzchnie pod względem odporności na światło, w kolejności od najsłabszych: W2, N1, W1. Próbki S1 i S2 są bardziej odporne od wyżej wymienionych. Jednakże podanie dokładnych wartości opisujących ich odporność na światło będzie możliwe po dłuższym czasie naświetlania.

## Literatura

- [1] Ollé L., Jorba M., Castell J.C., Font J., Bacardit A.: *Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wetwhite leather ageing*, XXXI IULTCS Congress, Valencia (Spain), September 27th-30th 2011, Paper B21.
- [2] Fuck W.F., Gutterres M., Marcilio N.R., Bordignon S.: *The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr(VI) in leather*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 28 (02), 2011, str. 221 – 228.
- [3] Carsote C., Budrugaec P., Miu L., Yalçin F., Karavana H.A., Badea E.: *Effect of temperature and relative humidity on vegetable tanned leather studied by thermal analysis*, ICAMS, 5th International Conference on Advanced Materials and Systems, Bukareszt, 2014.
- [4] Gong Y., Liu X., Huang L., Chen W.: *Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers*, Journal of Hazardous Materials, 179, 2010, str. 540 – 544.
- [5] Łęzak K.: *Starzenie materiałów włókienniczych przeznaczonych na odzież ochronną pod wpływem promieniowania słonecznego i czynników atmosferycznych*, Archiwum CIOP: <http://archiwum.ciop.pl>, dostęp 18.X.2017 r.
- [6] Gilewicz P., Rutowicz J., Frydrych I., Cichocka A.: *Analiza porównawcza urządzeń do pomiaru barwy wyrobów włókienniczych*, Biuletyn WAT, LXIII (3), 2014, str. 79–90.
- [7] Krysiak K.: *Barwniki syntetyczne, jako absorbery UV*, XXVI Seminarium Polskich Kolorystów – Chemiczna obróbka włókien – terażniejszość i przyszłość, Suchedniów 2010.
- [8] Dehring K.A., Smukler A.R., Roessler B.J., Morris M.D.: *Correlating changes in collagen secondary structure with ageing and defective type II collagen by Raman spectroscopy*, Applied Spectroscopy 60(4), 2006, str. 366 – 37.
- [9] Sionkowska A., Kamińska A., Miles Ch.A, Bailey A.J.: *The effect of UV radiation on the structure and properties of collagen*, Polimery, XLVI (6), 2001, str. 379 – 452.
- [10] Jankauskaite V., Gulbiniene A., Jiyembetova I., Sirvaityte J., Urbelis V., Mickus K. V.: *Comparable evaluation of waterproofing behaviour upon hide quality. Influence of finishing on leather properties*, Materials Science 20 (2), 2014, str. 165 – 170.
- [11] Sionkowska A.: *Photochemical transformations in collagen in the presence of melanin*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 124 (1-2), 1999, str. 91 – 94.
- [12] Fujimori E.: *Ultraviolet light – induced change in collagen macromolecules*, Biopolymers, 3 (2), 1965, str. 115 – 119.
- [13] Cheng – Kung L., Lataona N. P., Di Maio G. L., Cooke P.: *Polymeric coatings containing antioxidants to improve UV and heat resistance of chrome – free leather*, Journal of the American Leather Chemists Association, 103 (6), 2008, str. 167 – 175.
- [14] PN-EN ISO 105-B02:2014-11: *Tekstylija - Badania odporności wybarwień - Część B02: Odporność wybarwień na działanie światła sztucznego: Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*.

- [15] PN-EN ISO 105–A02: 1996 *Metody badań wyrobów włókienniczych. Wyznaczanie odporności wybarwień. Szara skala do oceny zmiany barwy.*
- [16] PN-EN ISO 105-A05:2000: *Tekstyliia - Badania odporności wybarwień - Instrumentalna ocena zmiany barwy i jej wyrażenie w stopniach szarej skali.*
- [17] Krysiak K.: *Wpływ naświetlania sztucznym promieniowaniem UV (lampa ksenonowa) na parametry optyczne wyrobów wybarwionych*, Nurty Badawcze Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi – część II, Łódź 2013, str. 24 – 50.