

TOPLINSKA STABILNOST I PLINOVITI PRODUKTI RAZGRADNJE GOVEĐE KOŽE ZA IZRADU VATROGASNE ČIZME

Sandra Flinčec Grgac¹, Franka Žuvela Bošnjak¹, Boris Valečić¹, Jadranka Akalović¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Viner d. o. o., Rusanova 1, 33 000 Virovitica, Hrvatska

E-mail: sflincec@ttf.hr, franka.zuvela.bosnjak@ttf.hr, bvalecic@gmail.com

Izvorni znanstveni rad

UDK: [685.345:675.031.1]:665.7.035.5

Sažetak

U radu su ispitana svojstva otpornosti na zapaljenje i širenje plamena dvaju uzoraka vatrootpornih goveđih koža te njihova otpornost na djelovanje topline uz praćenje plinovitih produkata koji se javljaju prilikom toplinske razgradnje. Uzorci su podvrgnuti termogravimetrijskoj analizi (TGA) uz praćenje plinovitih produkata razgradnje (TG-IR) tijekom dekompozicije. S obzirom na rezultate gorivosti zaključeno je da ispitivani uzorci glatke goveđe kože pokazuju zadovoljavajuću stabilnost na djelovanje plamena i topline, dok je perforirana brušena vatrootporna koža s umjetnim licem djelomično pougljenila i skupila se u području neposrednog dodira s plamenom. Oba uzorka pokazuju slično ponašanje tijekom TGA, no razlike su uočene prilikom analize plinovitih produkata razgradnje.

Ključne riječi

goveđa koža, vatrogasna čizma, TG-IR analiza, otpornost na gorenje

1. UVOD

Vatrogasno zanimanje jedno je od zanimanja gdje se čovjek svakodnevno nalazi u iznimno opasnim situacijama, stoga vatrogasna oprema ima važnu ulogu u osobnoj zaštiti vatrogasaca. Čizme su, kao dio opreme, iznimno važne za zaštitu nogu od plamena i visokih temperatura, kao i za zaštitu od opasnih tekućina (kemikalija), od mehaničkog i električnog djelovanja [1].

S obzirom na različitu namjenu i vrstu poslova koje vatrogasci obavljaju, postoji nekoliko tipova vatrogasne obuće. Vatrogasna obuća napravljena za sigurnu zaštitu od opasnosti u borbi protiv požara posjeduju svojstva otpornosti na toplinska i mehanička oštećenja. Istodobno, odlikuje se dobrim antistatičkim svojstvima te posjeduje vrlo visok stupanj izolacije na visoke i niske temperature [1].

Vlaknata struktura kožnog tkiva izgrađenog od spleta kolagenih vlakana daje gotovoj koži određena mehanička svojstva koja ovise o vrsti i kvaliteti sirovine te o tehnološkim operacijama obrade. Goveđa koža ima općenito čvrsto i zbijeno kolageno tkivo, naročito u leđnim dijelovima pa se upotrebljava za izradu gotovih koža od kojih se zahtijeva velika otpornost na mehanička naprezanja [2].

Za izradu dijelova cipela koji su izloženi najvećim mehaničkim i toplinskim utjecajima najčešće se upotrebljava leđni (kruponski) dio. Leđni se dio sastoji od gustoga i pravilno isprepletenoga kožnog tkiva, ravnomjerne debljine, zbog čega se odlikuje dobrim mehaničkim svojstvima. Što je više okomitih vlakana, kožno je tkivo čvršće i gušće. Leđni dio kože dio je kožnog tkiva koji je najčvršći i najgušći što osigurava dobra mehanička i toplinska svojstva [3].

Vatrogasne čizme najčešće se izrađuju od goveđeg boksa. Boks kože, kromno ili kombinirano uštavljene, upotrebljavaju se za izradu gornjih dijelova obuće i u galanterijske svrhe. Uglavnom se obrađuju s glatkim prirodnim licem te lomljenim ili utisnutim licem. Glavna svojstva boks koža jesu: punoća, gipkost, mekoća, dobra čvrstoća, elastičnost i gusta građa kožnog tkiva. Navedena se svojstva povezuju s vlaknatom strukturom kožnog tkiva izgrađenog od spleta kolagenih vlakana, a ovise o vrsti i kvaliteti sirovine te o provedenim tehnološkim operacijama obrade [2].

Praćenje toplinske razgradnje kože dosad je upotrebljavano za identifikaciju povijesnih i kulturnih predmeta izrađenih od kože, definiranje razlika između prirodnih i umjetnih koža, u restauraciji povijesnih predmeta te za procjenu rizičnih utjecaja u primjeni i na okoliš [4].

Vatrogasna obuća klasificira se i ispituje prema normi HRN EN ISO 15090:2012.

SPECIAL FIGHTER CE 0197 EN 15090:2012 HI3 CI SRC - Tip F2A



Slika 1. Vatrogasna čizma, Special Fighter

Gornjište je izrađeno od prvoklasne goveđe kože debljine do 3 mm, čvrste i vrlo stabilne strukture, izvrsne prozračnosti te homogene i neoštećene površine kože koja ne sadržava štetne tvari. Udio kože u ovoj je vatrogasnoj čizmi 70 %. Upotrebljavaju se samo kože vrhunske kvalitete koje moraju biti prozračne, hidrofobirane, bez štetnih tvari (PCP¹ i Krom VI itd.), s dodatkom pigmentata koji reflektiraju sunčevu svjetlost.

Za podstavu se upotrebljava materijal Cambrelle® tvrtke GORE-TEX®, četveroslojni laminat s membranom od PTFE² koji podnosi temperature do 260°C, prozračan je i vodonepropusan [5]. Testiran je na 500 000 „trljanja“ tkanine što je dvostruko više od propisanog standarda. Čizma s ovakvom podstavom pruža višestruku zaštitu i održava povoljne mikroklimatske uvjete. Čizma ima gumenu potplat, „samočišćajući“, V-profila koji osigurava bolji oslonac i vučnu snagu na neravnom terenu. Takav potplat relativno je male težine, ne ostavlja tragove, otporan je na ulje i goriva. U potplat je ugrađena metalna tabanica za zaštitu od oštih objekata. MLS sustav ravnomjerno raspoređuje težinu tijela na potplat, ublažava opterećenje kralježnice, apsorbira i distribuira energiju pri pokretima, izolira gornjište od topline i hladnoće te permanentno povezuje gornju kožu, uložak i potplat. Na prednjem dijelu gornjišta, osim čelične kapice, ugrađena je i TPU kapica. Ona služi za zaštitu od abrazije i raznih vanjskih utjecaja kao ulje i goriva te produljuje vijek trajanja čizme [5].

Prema normi HRN EN ISO 15090:2012, vatrogasna se obuća testira na utjecaj temperature prema sljedećim točkama:

1. Kontakt potplata s vrelom površinom: pijesak temperature 250°C u vremenu od 40 minuta. Nakon testa materijal ne smije biti vidljivo oštećen, a stupanj izolacije mora biti zadovoljavajući.
2. Isijavanje: cijela je čizma izložena toplini 2W/cm² (približno 300°C) u vremenu od 3 minute. Materijal ne smije biti vidljivo oštećen
3. U plamenu usmjerenom na gornjište: svi gornji materijali testirani su na otvoreni plamen u vremenu od 15 sekundi. Nakon odmicanja s plamena materijali ne smiju gorjeti više od 2 sekunde i ne smiju isijavati pohranjenu toplinu više od 5 sekundi [6].

¹ PCP – pentachlorophenol, upotrebljava se kao sredstvo za sprečavanje rasta gljivica u kožarskoj industriji

² PTFE – politetrafluoretilen, poznatiji kao „teflon“



Slika 2. Testiranje čizme prema HRN EN ISO 15090:2012: a) potplat s vrelom površinom, b) isijavanje, c) plamen usmjeren na gornjište.

Tablica 1. Klasifikacija vatrogasne obuće prema HRN EN ISO 15090:2012

Kôd 1	obuća od kože ili drugih materijala, s izuzetkom pune gume ili obuće od polimera
Kôd 2	obuća od pune gume ili cipele potpuno od polimera

Tablica 2. Tipovi obuće za vatrogasce prema normi HRN EN ISO 15090:2012

Tip 1	pogodne za opću tehničku ispomoć (npr. Tip 1, HI1) i za borbu protiv požara samo na otvorenom (npr. Tip 1 HI2, Tip 1 HI3)
Tip 2	teške, modelirane za osnovnu zaštitu, pogodne za intervenciju unutra i druge požare svih vrsta; standardne vatrogasne čizme (npr. Tip 2 HI2; Tip 2 HI3)
Tip 3	verzija specijalne zaštite, pogodne za uporabu pri posebnim rizicima kao, primjerice, intervencija na opasnim materijalima; također pogodne za sve vrste borbe protiv požara (npr. Tip 3 HI2, Tip 3 HI3)
Značenje kratica simbola	
HI1	razina učinka izolacije od topline u području potplata pri 150°C/30 min.
HI3	razina učinka izolacije od topline u području potplata pri 250°C/40 min.

Međunarodna norma HRN EN ISO 20345:2012 određuje osnovne i dodatne uvjete za sigurnosnu obuću. To uključuje mehanički i toplinski rizik, otpornost na proklizavanje, ergonomsko ponašanje. Sustav klasifikacije koji se upotrebljava za određivanje zaštite koju obuća nudi prikazan je u tablici 3 [7].

Tablica 3. Sustav klasifikacije za određivanje zaštite

Oznaka klasifikacije	Opis klasifikacije
SB	Postojanje sigurnosne kapice za prste koja pruža zaštitu prstiju od ozljeda prilikom pada predmeta. Razina zaštite je 200 J. Prevencija ozljede nastale uslijed pritiska na prste koji su pritisnuti teškim predmetom. Razina ove zaštite je 15 kN.
SBP	kao SB standard + otpornost na prodiranje
S1	kao SB standard + zatvorena peta te antistatička svojstva, otpornost na upijanje goriva, ulja i energije tog dijela
S1P	kao S1 standard + otpornost na prodiranje
S2	kao S1 standard + otpornost na prodiranje i apsorpciju vode
S3	kao S4 standard + rebrasti potplat i otpornost na prodiranje
S4	Kapica za prste koja pruža zaštitu od 200 J. Sva gumena ili obuća izrađena od polimera s antistatičkim svojstvima. Otpornost na loživo ulje, apsorpciju energije na peti te zatvoren isti dio.
S5	kao S4 standard + rebrasti potplat i otpornost na prodiranje
HI	izolacija topline
CI	izolacija hladnoće
WRU	nepromočivo gornjište
WR	vodonepropusnost
I	električno izolirana cipela
SRC	protuklizni potplat
HRO	otpornost na kontakt s toplinom
M	zaštita metatarzalne kosti
AN	zaštita gležnja
FO	otpornost potplata na goriva

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis uzoraka

Ispitivanju toplinske stabilnosti i vatrootpornosti podvrgnuta su dva uzorka goveđe kože. Vatrootporni goveđi boks (VK1), debljine 2,3 – 2,5 mm, upotrebljava se za izradu lica vatrogasne čizme. Perforirana brušena goveđa koža (VK2) s nanosom umjetnog lica, najčešće se upotrebljava za kragnu vatrogasne čizme. Oba su uzorka crne boje.

2.2. Postupak ispitivanja toplinske stabilnosti

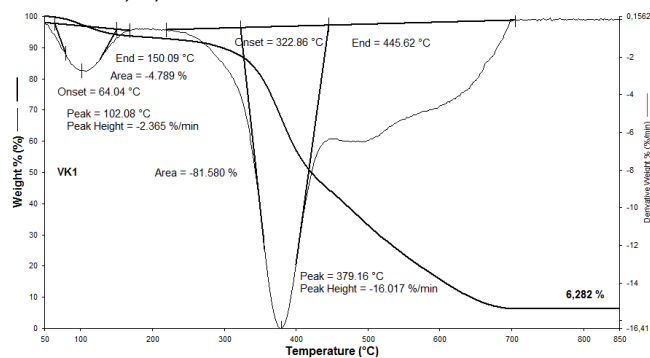
Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka kože izvedena je pomoću analizatora PerkinElmer kojim je upravljao PC sustav, u atmosferi s protokom sintetičkog zraka (30 % kisika; brzina protoka 60 ml/min). Termogravimetri (TG) uzoraka dobiveni su u temperaturnom rasponu od 50 °C do 850 °C pri brzini grijanja od 30 °C/min. Prije termičke analize, uzorci kože izrezani su na komadiće prosječne težine 1 mg, a analizirani uzorci težili su približno 6 mg. Uzorci su proučavani i kombiniranom termogravimetrijskom analizom uz praćenje plinovitih produkata razgradnje na infracrvenom spektrometru (TG-IR tehnikom) kako bi se dobio uvid u sastav plinovitih produkata razgradnje. Za TG-IR analizu upotrijebljena je termička stanica za analizu plinova (EGA) opremljena detektorom. Prijenosni vod, stanica prijenosa visoke temperature i TG sučelje držani su pod 280 °C tijekom izvođenja mjerenja kako bi se spriječila kondenzacija plina. Peristaltička pumpa prenijela je nastale plinove uz brzinu protoka od 60 ml/min.

2.3. Postupak ispitivanja svojstva otpornosti na gorenje

Ispitivanje provedeno u skladu s HRN EN ISO 15025:2016 i HRN EN ISO 15090:2012, t, 7.3. [8, 9]. Uzorci su prije ispitivanja stavljeni u uvjete standardne atmosfere temperature 23°C (±2 °C) i relativne vlažnosti 50 % (±5 %).

3. REZULTATI I RASPRAVA

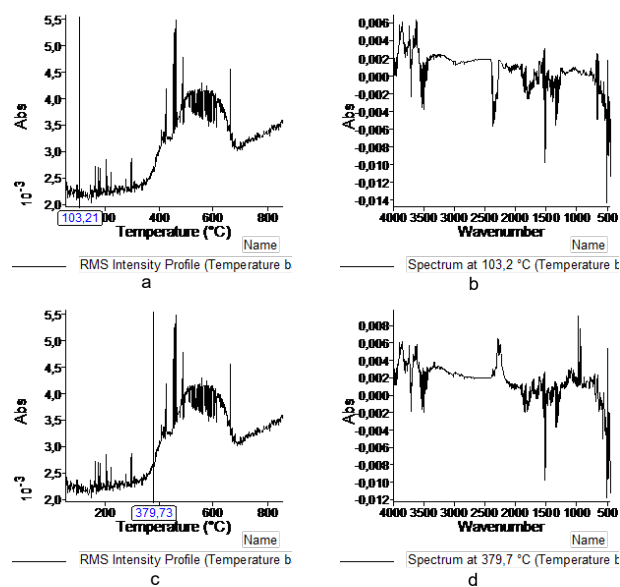
Rezultati ispitivanja toplinske stabilnosti i plinovitih produkata tijekom termičke razgradnje prikazani su na slikama 3, 4, 5 i 6.



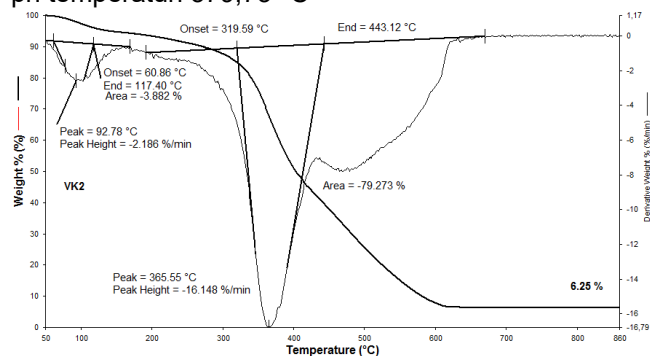
Slika 3. TG krivulje i prva derivacija TG krivulje (dTG) uzorka goveđe kože za izradu vatrogasne čizme (VK1)

Iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja (TG) i njezinih prvih derivacija (DTG) jasno je vidljivo da se razgradnja uzoraka VK1 i VK2 (slika 3 i slika 5) odvija u dva razgradbena stupnja. Pri temperaturi od 102,08 °C kod VK1 i 92,78 °C kod VK2 zabilježeni su prvi stupnjevi dinamičke razgradnje u kojima je došlo do otpuštanja nevezane i kristalno vezane vode što je vidljivo iz slike 4 b i slike 6 b po detektiranim plinovitim produktima vode i H₂. U drugom stupnju dinamičke razgradnje uzorka VK1 na temperaturi od 379,16 °C zabilježen je gubitak mase od 16,017 % u minuti (slika 3) te pri temperaturi 367,65 °C kod uzorka VK2 gubitak mase je iznosio 16,148 % u minuti (slika 5). Navedena dinamika

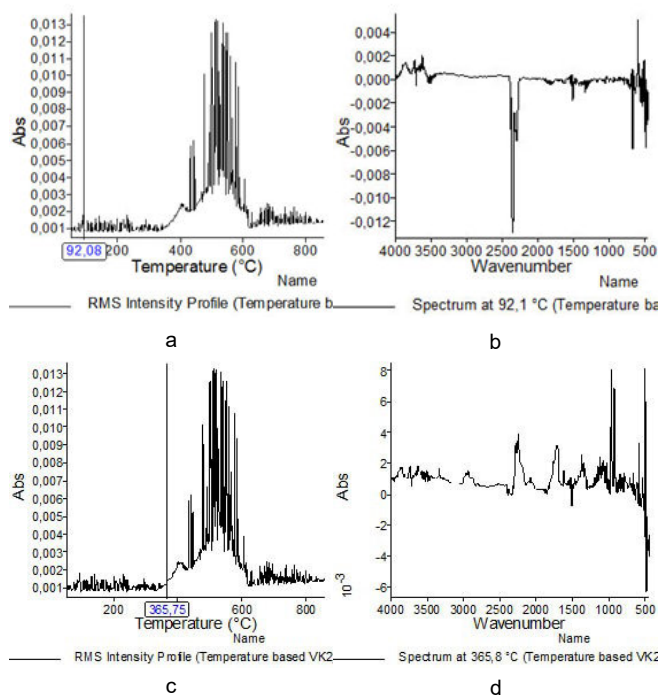
razgradnje kod oba uzorka upućuje na dekompoziciju strukture kožnog tkiva koja je uzrokovana isušivanjem kože i taljenjem kristalinične strukture kolagena uz pojavu sljedećih plinovitih produkata (slika 4 c i d, slika 6 c i d): kristalno vezane vode pri valnom broju 3500 – 4000 cm⁻¹, CO₂ potvrđuje pik koji se nalazi između valnih brojeva 2402 - 2240 cm⁻¹ i 736 - 605 cm⁻¹, a može nastati prilikom razgradnje kožnog tkiva izravnim dekarboksiranjem -COOH i uslijed kondenzacijskih reakcija koje uključuju peptidne -CO- skupine te uslijed interne oksidacije drugih organskih skupina u kožnom tkivu, CO u području 2240 - 2060 cm⁻¹, NH₃ identificiran je u oba uzorka (VK1 i VK2) gdje je uočena pojava uskih pikova pri valnom području od 1200 do 750 cm⁻¹ s karakterističnim vrpčama na 964, 930 cm⁻¹. CH₄ i C₂H₆ plinoviti produkti razgradnje vidljivi su u području 2800 do 3000 cm⁻¹ kod uzorka VK2 (slika 6 d). Kod istog uzorka na valnom broju 2080 cm⁻¹ uslijed raspada kolagena zabilježeni su produkti HNCO, a pri valnom broju 1710 cm⁻¹ zabilježena je pojava plinovitog produkta aldehida C=O [4, 10]. Zbog pojave veće količine različitih plinovitih produkata prilikom toplinske dekompozicije uzorak VK2 upućuje na mogući štetni utjecaj na zdravlje i okoliš.



Slika 4. TG-IR analiza uzorka goveđe kože VK1: a) apsorpcijski spektar veće koncentracije plinova, b) izmjereni plinovi na IR-u pri temperaturi 103,2 °C, c) drugi apsorpcijski spektar, d) izmjereni plinovi na IR-u pri temperaturi 379,73 °C



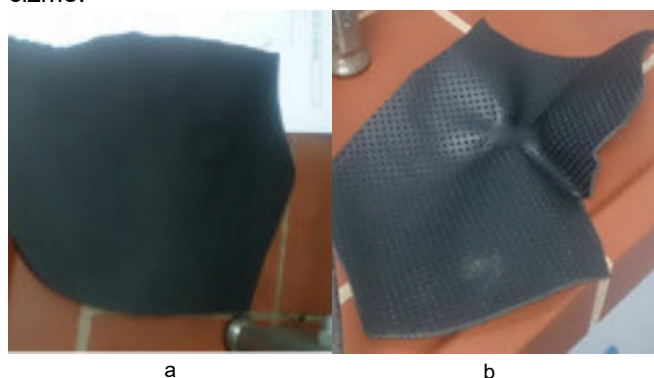
Slika 5. TG krivulje i prva derivacija TG krivulje (dTG) uzorka goveđe kože s perforacijama i doradom lica za izradu vatrogasne čizme (VK2)



Slika 6. TG-IR analiza uzorka goveđe kože VK2: a) apsorpcijski spektar veće koncentracije plinova, b) izmjereni plinovi na IR-u pri temperaturi 92,21 °C, c) drugi apsorpcijski spektar, d) izmjereni plinovi na IR-u pri temperaturi 365,75 °C

3.2 Rezultati ispitivanja otpornosti na gorenje

Nakon gašenja plamena nijedan uzorak nije nastavio gorjeti. Gotova vatrootporna koža goveđeg boksa VK1 nije bila oštećena i idealni je materijal za izradu lica vatrogasne čizme, međutim, VK2, perforirana brušena goveđa vatrootporna koža s umjetnim licem djelomično je pougljenila i skupila se u sredini (slika 7), gdje je bila naslonjena na plamen. Zbog spomenutih oštećenja i deformacija uzorak VK2 pokazao se kao neodgovarajući materijal za izradu dijela vatrogasne čizme.



Slika 7. Uzorci nakon provedenog ispitivanja otpornosti na gorenje: a) VK1, b) VK2

4. ZAKLJUČAK

Termogravimetrijske analize uzoraka goveđe kože upućuju na njihovu približno jednaku toplinsku stabilnost. Detaljnijom analizom termogravimetrijskih krivulja jasno je vidljivo da uzorak VK1 ima veću toplinsku stabilnost jer je konačni ostatak formiran na temperaturi od 700 °C, dok je kod uzorka VK2 taj ostatak formiran na temperaturi od 600 °C. Plinoviti

produkti razgradnje jasno upućuju na prisutnost različitih plinova. Kod uzorka perforirane goveđe kože vidljiva je pojava plinovitog izocianata koja može uputiti na primjenu poliuretanske dogotove lica perforirane goveđe kože VK2. Oba uzorka prilikom toplinske razgradnje proizvode plinoviti NH_3 koji je toksičan i korozivan, no analizom snimljenih plinovitih spektara u cijelom rasponu toplinske razgradnje vidljivo je da pri temperaturama višima od 500 °C nije zabilježena njegova pojava. Veći broj potencijalno štetnih plinova zabilježen je kod uzorka VK2 i može se povezati s vrstom i strukturom dovršnih opni na licu kože. Uzorak VK1 pokazuje veću stabilnost na djelovanje otvorenog plamena i otpušta manje plinovitih produkata tijekom toplinske razgradnje te je kao takav mnogo povoljniji za izradu vatrogasnih čizama. U daljnjim istraživanjima nastojat će se proučiti utjecaj različitih ekološki povoljnijih sredstava za smanjenje gorivosti goveđe kože radi smanjenja plinovitih produkata štetnih za okoliš.

ZAHVALA

Rad je financiran sredstvima dobivenima u sklopu potpore istraživanjima TP8/17, Funkcionalizacija i karakterizacija tekstilnih materijala za postizanje zaštitnih svojstava, voditeljice dr. sc. Sandre Flinčec Grgac, doc.

Rad je objavljen na VII. međunarodnom stručno-znanstvenom skupu Zaštita na radu i zaštita zdravlja, Zadar, Hrvatska.

LITERATURA

- [1] Park, H. i sur. 2015. Effect of firefighters' personal protective equipment on gait. *Applied Ergonomics*, Vol. 48, pp. 42 – 48, ISSN 0003-6870.
- [2] Grgurić, H. i sur. 1985. Tehnologija kože i krzna. Zajednica kem., kožarskih, obučarskih, gum. i rud. organizacija. Zagreb.
- [3] Radanović, Z. 1989. Poznavanje kožarskih materijala i njihovo ispitivanje. Zagreb.
- [4] Marcillaa, A. i sur. 2011. Study of the influence of NaOH treatment on the pyrolysis of different leather tanned using thermogravimetric analysis and Py/GC–MS system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 92, pp. 194 – 201, ISSN: 0165-2370.
- [5] http://hzzsr.hr/wp_content/uploads/2016/11/Osobna_zastitna_oprema_za_zastitu_nogu_i_stopala.pdf, pristupljeno: 20. 1. 2019.
- [6] www.financ-fire.com/Norme.pdf, pristupljeno 20. 1. 2019.
- [7] www.financ-fire.com/Proizvodnja.pdf, pristupljeno 20. 1. 2019.
- [8] HRN EN ISO 15025:2016. Zaštitna odjeća – Zaštita od plamena – Metoda ispitivanja ograničenog širenje plamena
- [9] HRN EN ISO 15090:2012, t,7.3 – Obuća za vatrogasce – Ispitivanje otpornosti na gorenje
- [10] Bañón, E. i sur. 2016. Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using thermogravimetric analysis. *Waste Management*, Vol. 48, pp. 285 – 299, ISSN: 0956-053X.