

Primjena mikrokolorimetra za sagorjevanje kod karakterizacije zaštitnih svojstava goveđe kože

Franka Žuvela Bošnjak¹, Sandra Flinčec Grgac¹, Suzana Mihanović¹

¹ Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna

Filipovića 28a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Psunj d.o.o., Kožarska 18, Rešetari, Hrvatska

franka.zuvela.bosnjak@tff.hr, sflincec@tff.hr, production@viviani.hr

Izvorni znanstveni rad

UDK:

DOI: 10.34187/ko.68.4.5

Sažetak:

Kvaliteta i svojstva otpornosti na gorenje (toplinu i plamen) ključni su za odabir kože pri proizvodnji zaštitnih vatrogasnih čizama. Tijekom gašenja požara koža je izložena ekstremno visokim i/ili niskim temperaturama, kemikalijama (kiselinama i lužinama), mehaničkim opterećenjima i sl. Svojstva otpornosti na gorenje testirana su na dva uzorka goveđe kože (GK1, GK2). Ispitivanje otpornosti na gorenje provedeno je u skladu sa zahtjevima tehničkih standarda za ispitivanje otpornosti na gorenje: HRN EN ISO 15090: 2012 - Obuća za vatrogasce. Oba uzorka pojedinačno su testirana u skladu s HRN EN ISO 15025: 2016 - Zaštitna odjeća - Zaštita od plamena - Metoda ispitivanja ograničenog širenja plamena. Ispitni postupak proveden je "Metodom ispitivanja širenja plamena". Za što preciznije karakteriziranje uzoraka u istraživanju je upotrijebljen mikrokolorimetar za sagorjevanje (MCC), Govmark, Velika Britanija, koji omogućava maksimalnu brzinu zagrijavanja sličnu stopi zagrijavanja u požarima, i mjeri različite parametre koji doprinose karakterizaciji uzorka s obzirom na zapaljivost. Mjerenje navedenih uzoraka na MCC provedeno je u skladu s ASTM D7309. Analiza fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka izvedena je pomoću Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FT-IR). Površinska morfologija uzoraka proučavana je korištenjem Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). Na uzorcima nisu vidljive prirodne karakteristike lica kože. Uočene (prikazane) nepravilnosti uzorka VK2 pripisuju se umjetnom licu. Iz dobivenih rezultata HRR vidljivo je da uzorak GK1 ima bolju toplinsku stabilnost od uzorka GK2.

Ključne riječi:

goveđa koža, otpornost na gorenje, MCC analiza, FTIR-ATR, FE-SEM

1. Uvod

Opasnosti i moguće ozljede na radu, koje su poznate zaštitnoj industriji, predstavljaju brojne potencijalne rizike za ozljede. Primjena profesionalne zaštitne opreme je osnovna i nezamjenjiva zaštita za struku koja je izložena višestrukim opasnostima. Vatrogasne čizme važan su dio posebne zaštitne opreme. One štite vatrogasce, ne samo od plamena i visokih temperatura, već i od opasnih tekućina te fizičkih i električnih opasnosti [1]. Proizvodi od kože imaju značajnu ulogu u zaštiti ljudskog tijela od vanjskih utjecaja od postojanja čovječanstva. Sirova koža mora proći niz obrada uključujući namakanje, odmaščivanje, odstranjivanje dlačnog pokrivača, odvapnjivanje, zakiseljavanje, štavljenje, nadoštava, bojanje i doradu da bi dobila potrebna, uporabna svojstva gotove kože. Navedenim obradama u kožno tkivo se dodaju različiti materijali koji utječu na smanjenje zapaljivosti i gorenje gotove kože. Proces štavljenja je među najvažnijim faktorima koji utječu na vatrootpornost gotove kože [2]. Najvažnija karakteristika kože je njezina vlaknasta struktura koju čine kolagena vlakna. Kožu karakterizira visoka propusnost vodene pare i drugih plinova i vrlo niska propusnost vode. Specifična struktura kože odgovorna je za različita svojstva uštavljene kože kao što su otpornost na habanje, fleksibilnost, propusnost zraka, toplinska izolacija, otpornost na vodu i dimenzijska stabilnost [3]. Koža je prirodni materijal koji se smatra visokotehnološkim proizvodom i koristi se u različitim sektorima kao što su automobilska industrija, namještaj, građevina, zrakoplovstvo, pomorstvo, osobna zaštita itd. [4]. Goveđa koža uglavnom ima čvrsto i zategnuto tkivo kolagena, posebno na leđnim dijelovima. Papilarni sloj je slabo konstruiran i relativno je malen u odnosu na retikularni sloj. Goveđa koža takve strukture koristi se za proizvodnju kože koja imaju visoku otpornost na mehanička naprezanja [5]. Vatrogasne čizme izrađuju su uglavnom od govedeg boksa. Goveđi boks štavljen kromnim štavnim sredstvima ili kombinacijom kromnih i sintetičkih štavnih sredstava koristi se za proizvodnju gornjišta obuće, ali i za druge proizvode. Uglavnom su glatkog, prirodnog lica i reljefnog lica. Osnovne karakteristike govedeg boksa su: punoća, fleksibilnost, mekoća, dobra čvrstoća, elastičnost te gusta, čvrsta građa kožnog tkiva. Ova svojstva povezana su s vlaknastom strukturom kolagenih vlakana i ovise o vrsti i kvaliteti sirovine te o izvršenim tehnološkim obradama [5]. Leđni dio kože najčešće se koristi za dijelove obuće koji su izloženi najvećim mehaničkim i toplinskim utjecajima, najjači je i najgušći i daje dobra mehanička i toplinska svojstva [6]. Tkanine otporne na plamen za industrijsku i vojnu upotrebu spadaju pod najprofitabilnija tržišta u

globalnom tekstilnom kompleksu. Većina tekstilnih materijala je zapaljiva, pa je primjena usporivača gorenja na tekstilne tkanine nužna kako bi se osigurala sigurnost ljudi u različitim okolnostima [7]. Koža ima veću otpornost na gorenje od tekstila, ali to ne znači da bilo koja vrsta kože zadovoljava potrebne uvjete za izradu vatrogasne čizme. U ovom istraživanju primijenjen je test otpornosti na opekline proveden "Metodom ispitivanja širenja plamena" i mikrokolorimetar za sagorjevanje (MCC). Svrha ispitivanja je određivanje zapaljivosti i parametara zapaljivosti za procjenu upotrebljivosti dvaju različitih uzorka kože koji se koriste za vatrogasne čizme.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis uzoraka

Ispitivanjima su podvrgnuta dva uzorka goveđe kože. Goveđi boks (VK1), debljine 2,3-2,5 mm., koristi se za izradu lica vatrogasne čizme. Perforirana brušena goveđa koža (VK2) s nanosom umjetnog lica, najčešće se koristi za kragnu vatrogasne čizme. Oba uzorka su crne boje.

2.2. Metoda ispitivanja širenja plamena

Ispitivanje provedeno u skladu s HRN EN ISO 15025:2003 [9]. Uzorci su prije ispitivanja stavljeni u uvjete standardne atmosfere temperature 23 °C (± 2 °C) i relativne vlažnosti 50% (± 5 %).

2.3. FT-IR spektroskopija

Za fizikalno-kemijsku analizu uzoraka korištena je analiza Fourierovom transformirajućom infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) u ATR tehnici (Perkin Elmer, software Spectrum 100). Provedena su četiri mjerenja (skeniranja) po jednom uzorku pri rezoluciji od 4 cm^{-1} između 4000 cm^{-1} i 380 cm^{-1} .

2.4. Mikrokolorimetar za sagorjevanje (MCC)

MCC mjerenja su provedena pomoću "MCC-2" mikrokolorimetra za sagorjevanje, Govmark, Farmingdale, New York, prema ASTM D7309-2007 (Metoda A). Uzorci mase 5 mg zagrijavani su na zadanu temperaturu linearnom brzinom zagrijavanja 1 °C/s u struji dušika brzine 80 cm^3/min . Produkti toplinske razgradnje (plinovi) pomiješani su s kisikom od 20 cm^3/min prije ulaska u peć za sagorjevanje na 900 °C. Svaki od uzoraka izveden je u tri replike pa prikazani podaci predstavljaju prosjek tri mjerenja.

Sagorijevanje mješavine plinova od 20% O₂ i 80% N₂ na 900 °C u trajanju od 10 s je vrlo bitan uvjet da bi se osigurala potpuna oksidacija plinovitih produkata [8]. Sve krivulje u ovom radu ne pokazuju zasićenje HRRa, potvrđujući potpunu oksidaciju gorivih plinova. U ovom su istraživanju MCC mjerenja provedena prema "Metodi A" ASTM 7309, koja određuje da se razgradnja uzoraka odvija u atmosferi dušika [7].

2.5. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Promatrana je morfologija površine lica i mesne strane uzoraka kože s MIRA, LMU Tescan, visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom (FE-SEM). Uzorci su postavljeni na nosače i naslojeni s kromom u uređaju za naslojavanje Quorum-Q150T ES u trajanju od 240 s.

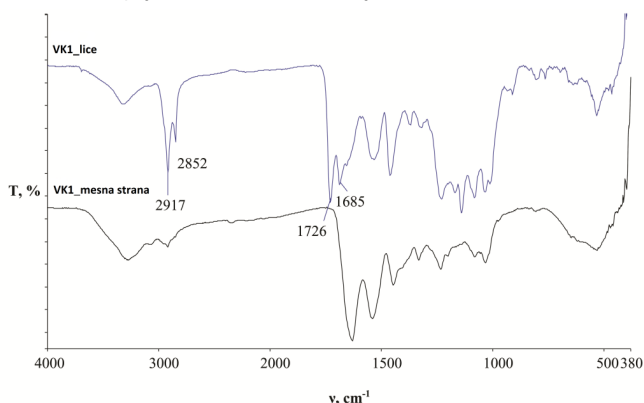
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Rezultati ispitivanja otpornosti na gorenje

Prilikom provođenja mjerenja otpornosti na gorenje uočeno je da nakon gašenja plamena niti jedan od uzoraka 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 je djelomično pougljenila i skupila se u sredini gdje je bila naslonjena na plamen.

3.2 Rezultati FT-IR spektroskopije

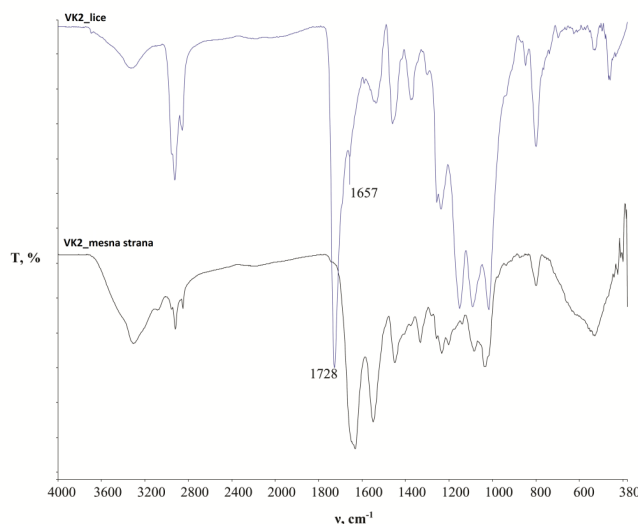
Za određivanje strukture proteina i dinamike strukture mogu se koristiti frekvencija infracrvenog spektra, intenzitet veze i širina veze. Rezultati analize strukture proteina primjenom infracrvene spektroskopije konkretni su pokazatelji promjena fizikalno-kemijskih svojstava vidljivih prvenstveno kroz vibracije amidnih veza [10]. Fizikalno-kemijska svojstva uzoraka proučavana su FTIR-ATR tehnikom, kojom su detektirane vibracije prikazane na spektralnim vrpama nastale uslijed djelovanja IR zraka na prisutne molekule proteina, jasno ukazujući na pikove u valnom području primarnih, sekundarnih, tercijarnih i kvartarnih struktura proteina. Dvije glavne veze kolagena su Amidna I i Amidna II veza. Amidna I veza (~ 1650 cm⁻¹), (70-85%) određena je konformacijom okosnice i obrascem vodikovih veza, što je uglavnom povezano s istezanjem unutar C = O veze. Amidna II veza (~ 1550 cm⁻¹) nastaje kao posljedica vibracija i savijanja unutar N-H veze i C-N veze. Amidna III veza (~ 1235 cm⁻¹), ovisi o vodikovim vezama i bočnim lancima strukture kolagena [11]. Rezultati također ukazuju na karakteristične pikove poliuretana. Pojava pikova u valnom području 2927-2854 cm⁻¹ odgovara vibracijama nastalim unutar metilenske skupine (-CH₂-). Između 1705-1691 cm⁻¹ mogu se uočiti oštri pikovi karbonilnih veza. Detektiranim pikovima nastalim uslijed istezanja unutar C-N veze te savijanja unutar N-H skupine, uočene su na 1523 cm⁻¹ i 1446 cm⁻¹, što ukazuje na pojavu reakcije između hidroksilne skupine i izocijanata [11]. Ovi rezultati potvrđuju da oba uzorka kože u svojoj strukturi sadrže poliuretanski spoj na licu kože i na mesnoj strani kože.



Slika 1: FT-IR krivulje uzorka VK1

3.3. MCC rezultati

Tablica 1 pokazuje vrijednosti važne za karakterizaciju uzoraka kože namijenjenih za proizvodnju vatrogasne obuće, a odnose se na toplinsku otpornost i otpornost na plamen. Rezultati su dobiveni MCC analizom.



Slika 2: FT-IR krivulje uzorka VK2

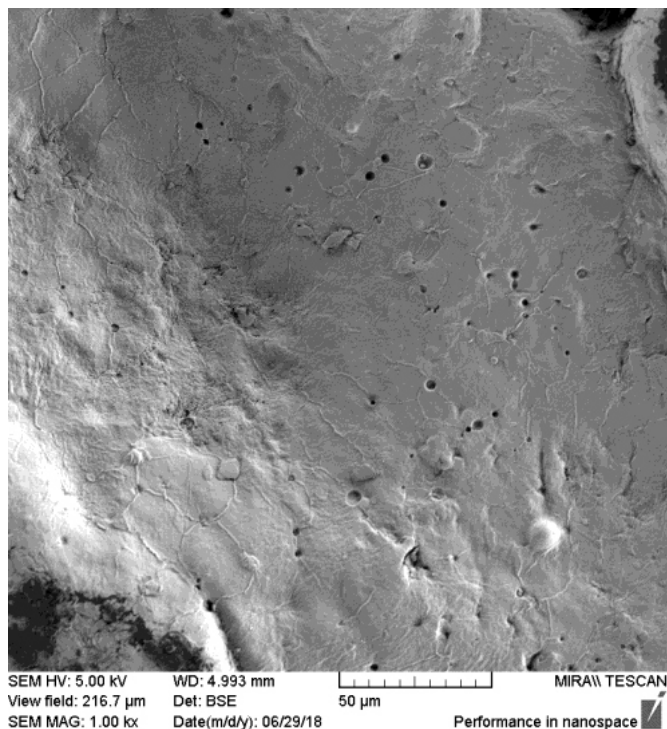
Tablica 1: Rezultati MCC analize uzoraka VK1 i VK2

Mjerni parametri	BL1			BL2		
	\bar{X}	S	CV %	\bar{X}	S	CV %
Kapacitet oslobođene topline, $\eta_c, Jg^{-1}K^{-1}$	82,00	1,73	0,021123	85,00	1,00	0,011765
Maksimalna specifična oslobođena toplina, Q_{max}, Wg^{-1}	81,39	1,25	0,015302	86,00	1,14	0,013295
Temperatura otpuštanja topline, $T_{max}, ^\circ C$	400,60	0,98	0,002459	379,10	2,77	0,007315
Specifična oslobođena toplina, h_c, kJg^{-1}	8,53	0,45	0,052843	10,40	0,61	0,058488
Prinos ostatka nakon pirolize, Y_p, gg^{-1}	1,27	0,18	0,141732	1,17	0,05	0,038651
Srednja vrijednost oslobođenog kapaciteta, $\eta_c, Jg^{-1}K^{-1}$	93,67	3,79	0,040419	92,00	0,00	0
Srednja vrijednost otpuštene topline, $T_{max}, ^\circ C$	349,27	0,55	0,001577	347,27	0,85	0,002449

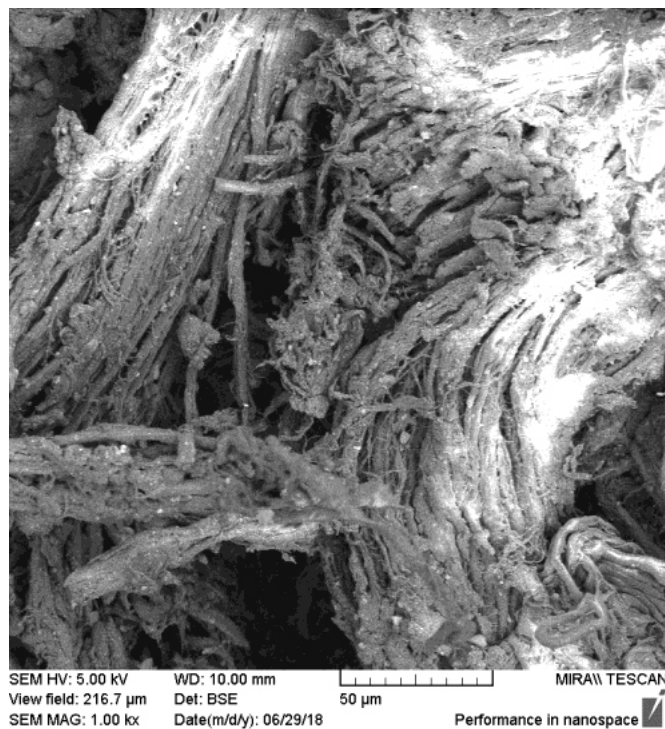
Uzorci VK1 i VK2 podvrgnuti su analizi na MCC instrumentu kako bi se što točnije objasnilo njihovo ponašanje pod djelovanjem topline. Iz tablice 1 vidljivo je da uzorak BL1 ima maksimalnu specifičnu toplinu otpuštanja (81,39 Wg⁻¹) nižu od uzorka BL2 (86 Wg⁻¹). Pokazatelj toplinske stabilnosti uzoraka je količina pougljenih ostataka nakon analize, a može se vidjeti da uzorak BL1 (1,27 gg⁻¹) ima nešto veći ostatak u odnosu na uzorak BL2 (1,17 gg⁻¹). Iz svega navedenog može se zaključiti da uzorak BL1 pokazuje nešto bolje rezultate otpornosti na toplinu i samozapaljenje. Međutim, oba uzorka pokazuju dobre rezultate toplinske stabilnosti.

3.4. SEM rezultati

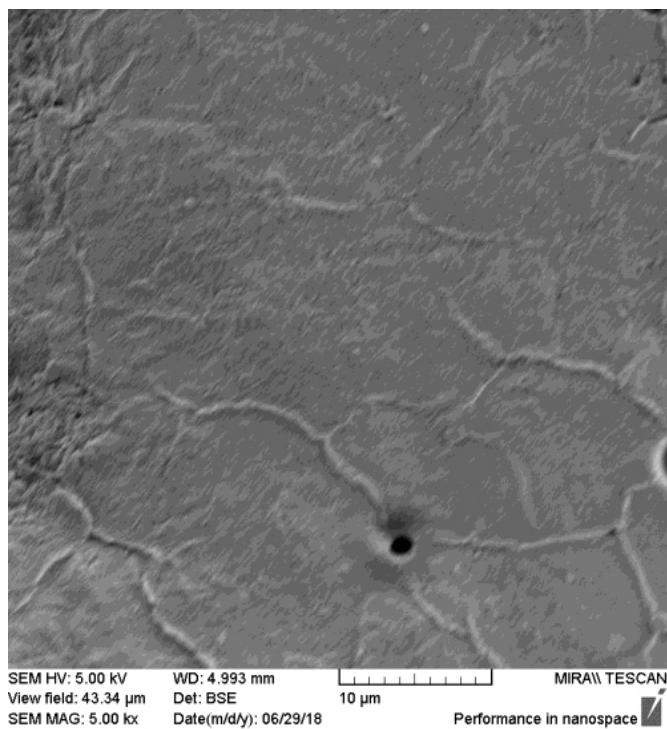
Morfološka karakterizacija površine analizirana je pomoću FE-SEM kako bi se pokušalo utvrditi razlika u strukturi između uzoraka VK1 i VK2. Na slici 3: a) i b) prikazano je lice uzorka VK1 s uvećanjima 1000x i 5000x. Vidi se poliuretanska dogotova, evidentirana na spektralnoj vrpici dobivenoj analizom na FTIR-ATR-u. Poliuretanska dogotova nanosena je na lice kože i pokriva prirodne karakteristike lica. Slika 4: a) i b) prikazuje lice uzorka BL2. Ovaj uzorak ima umjetno lice, poliuretansku dogotovu nanosenu na cijepanu kožu. Završni sloj na licu uzorka VK2 je neravan i nepravilan, što se može pripisati karakteristikama samog nanosa, tj. završnoj doradi. Poliuretanski nanos daje zatvoreniju strukturu lica i vidljive nepravilnosti. Na slici 3: c) i d) prikazana je mesna strana uzorka VK1, dok je na slici 4: c) i d) prikazana mesna strana uzorka VK2. Njihovom usporedbom može se zaključiti da je uzorak VK1 kompaktniji. Mesna strana uzorka VK2 je



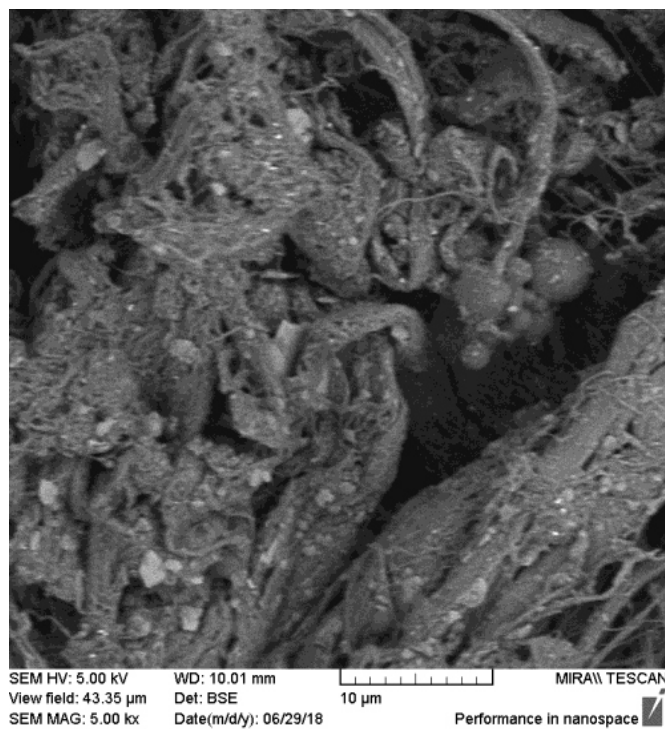
a



c



b



d

Slika 3: Morfologija površine lica (a,b) i mesne strane (c,d) uzorka VK1 pri različitim povećanju : a,c - 1000x; b,d - 5000x

brušena, tako da su snopovi vlakana ravnomjerno orijentirani i nemaju prljavštine.

4. ZAKLJUČAK

Infracrvena spektroskopija potvrđuje prisutnost Amidne I, Amidne II i Amidne III veze koje su uvijek prisutne u strukturi kolagena. Rezultati također pokazuju prisutnost poliuretanskih spojeva kod oba uzorka, na strani lica i mesnu stranu uzoraka, što potvrđuje da oba uzorka imaju poliuretansku završnu obradu u svojoj strukturi. Rezultati MCC-a za uzorak VK1 pokazuju nešto bolju otpornost na toplinu, ali može se zaključiti da oba uzorka imaju dobru toplinsku stabilnost. Morfološka karakterizacija površina analiziranih pomoću FE-SEM pokazala je vidljivu razliku između lica dvaju ispitivanih uzoraka. Prirodne karakteristike lica nisu vidljive ni na jednom uzorku. VK2 ima umjetno lice, pa pokazuje zatvoreniju strukturu i više nepravilnosti uzrokovanih umjetnim licem naslojenim na cijepanu kožu.

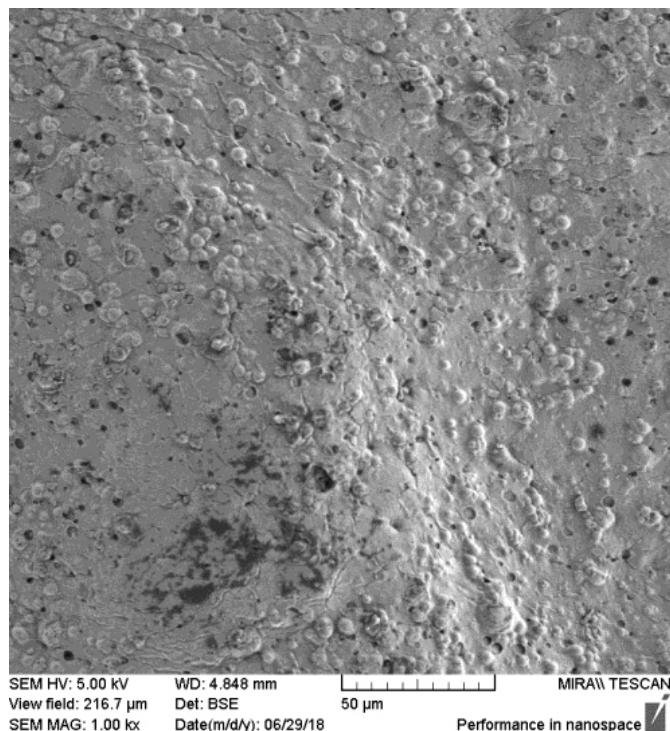
Uzorak VK2 ima čistu mesnu stranu bez prljavštine za razliku od uzorka VK1. Uzorak VK1 pokazuje veću stabilnost na djelovanje otvorenog plamena i kao takav je bolji za proizvodnju vatrogasnih čizama. Uzorak VK2 se koristi samo za ovratnik vatrogasnih čizama, a ne za cijele čizme.

ZAHVALA

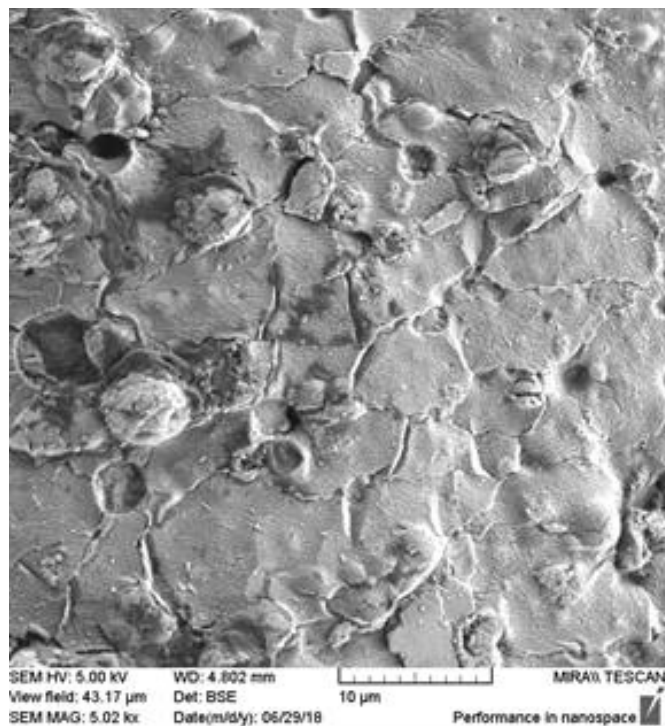
Istraživanje se financira iz kratkoročne potpore istraživanju Sveučilišta u Zagrebu u 2020. godini, TP2/20, Obrada i održavanje tekstilija i kože ekološki povoljnim sredstvima. Rad je objavljen na XIII. međunarodnom znanstveno-stručnom skupu Tekstilna znanost i ekonomija – TZG 2020, Zagreb, Hrvatska

LITERATURA

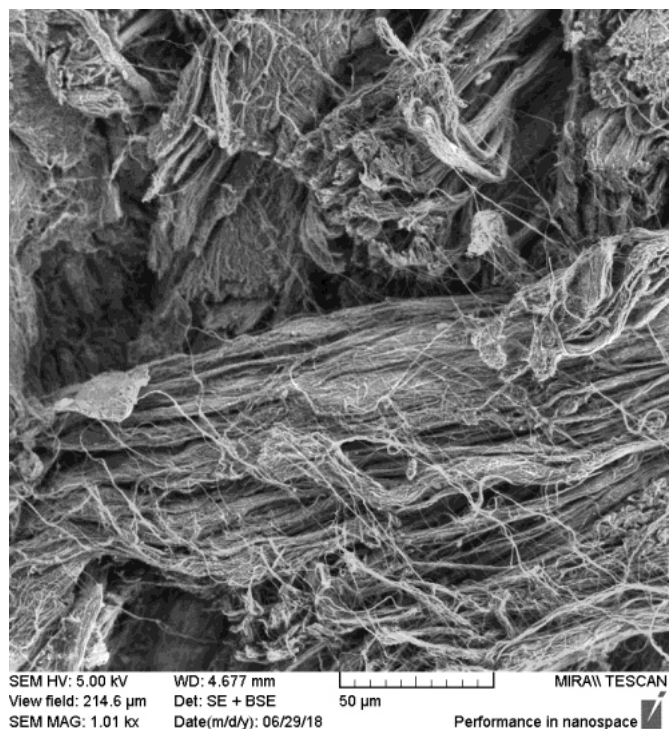
[1] Irzmańska, E.: The microclimate in protective fire fighter footwear: Foot temperature and air temperature and relative humidity, Autex Research



a



c



b



d

Slika 4: Morfologija površine lica (a,b) i mesne strane (c,d) uzorka VK2 pri različitim povećanju : a,c - 1000x; b,d - 5000x

Jurnal, 16 (2016) 2, pp. 75-79, ISSN: 2300-0929

- [2] Fan, C.; et al: Influence of retanning materials with different properties on the flammability of leather, *Leather and Footwear Journal*, 13 (2013) 3, pp. 179-186, ISSN: 1583-4433
- [3] <http://www.leathermag.com/features/featureflammability-and-flameretardancy-of-leather/>, Accessed: 2020-02-28
- [4] Bacardit, A.; Behavior of Leather as a Protective Heat Barrier and Fire Resistant Material, *Journal- American Leather Chemists Association*, 105 (2010), pp. 51-61, ISSN: 00029726
- [5] Grgurić, H.; Vuković, T.; Bajza, Ž.: *Tehnologija kože i krzna*, Zajednica kem., kožarskih, obućarskih, gum. i rud. organizacija, Zagreb, (1985)
- [6] Radanović, Z.: *Poznavanje kožarskih materijala i njihovo ispitivanje*, Zagreb, (1989)
- [7] Q. Yang, C. et al; Investigation of the flammability of different textile fabrics using micro-scale combustion calorimetry, *Polymer Degradation*

and Stability, 95 (2010), pp. 108-115, ISSN: 01413910

- [8] Lyon, R.; Walters, R.; Stoliarov, S.; Thermal analysis of flammability, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (2007) 2, pp. 441-448, ISSN: 15882926, 13886150
- [9] HRN EN ISO 15025:2003. Zaštitna odjeća – Zaštita od topline i plamena – Metoda ispitivanja za ograničeno širenje plamena [10] Sendrea, C. et al; Non-invasive characterisation of collagen based on materials by NMR-MOUSE and ATR-RTIR, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* open access, 78 (2016), pp. 27-38, ISSN: 14542331
- [11] S.Gregori Valdés, B. et al; New Biocompatible Polyurethanes: Synthesis, Structural Characterization and Cytotoxicity, (2018) 2018090445, doi:10.20944/preprints201809.0445.v1