

# Ovisnost sile razdvajanja gornjišta od potplata o vrsti ljepila i tehnologiji spajanja

## 1. Uvod

Lijepljenje spada u vrlo stare postupke spajanja materijala. Najstariji dokaz o uporabi ljepila postoji otprilike 200 000 godina – kameni je vrh lijepljen za drvenu dršku s katranom dobivenim od brezine kore. Prije 5 000 godina Sumerani su kuhanjem životinjskih koža i kostiju dobivali lijepljivu kašu [1]. Lijepljenje je kompleksni postupak povezivanja dviju površina istovrsnih ili raznovrsnih materijala pod utjecajem međupovršinskih sila adhezije i kohezije. U prvo vrijeme upotrebljavana su ljepila biljnog i životinjskog podrijetla, dok su danas u najvećoj mjeri to sintetska ljepila. Gornjišta i donjišta u izradi obuće spajaju se i lijepljenim postupkom. Čvrstoća i trajnost spoja važni su parametri u ocjeni kvalitete svake cipele, a posebno za radno-zaštitnu i *casual* obuću s obzirom na uporabne uvjete takve obuće. Važno funkcionalno svojstvo obaju modela jest kvaliteta spoja gornjišta s potplatom.

U ovom radu opisane su dvije vrste poliuretanskih ljepila Ultraflex 4320 i Keck-Pur 702 upotrebljavanih u dvije tehnologije spajanja gornjišta s donjištem na dva različita modela obuće: radno-zaštitne obuće i *casual* obuće. U eksperimentalnom dijelu ovog rada mjerene su sile razdvajanja gornjište/potplat prema tehničkoj normi HRN EN ISO 20344 t. 5.2. Mjerenja su rađena na oba modela lijepljena s oba ljepila kako bi se usporedila kvaliteta čvrstoće spoja gornjišta i potplata za svaki model i svako ljepilo.

## 2. Ljepila i lijepljenje

Ljepila su nemetalne tvari koje spajaju istovrsna ili različita tijela, a istodobno nema znatne promjene strukture tih tijela. Adhezijske i kohezijske sile povezuju ljepilo i površine tijela te masu ljepila nakon očvršćivanja [2]. Kao polimerni kompozitni materijali ljepila ili adhezivi nastaju spajanjem u određenim omjerima više kemijski različitih materijala i imaju svojstva drukčija od materijala od kojih su nastala. Takvu molekulsku strukturu ljepila može se prikazati jednadžbom  $LJEPILO = MATRICA + DODATCI$ , pri čemu se razlikuju prirodne i sintetske matrice [3]. Poliuretan je sintetska polimerna matrica u ljepilima koja su tema ovog rada.

U industriji obuće upotrebljavaju se tri načina lijepljenja: mokro, suho i modificirano lijepljenje. Modeli obuće koji su predmet ovog rada lijepljeni su modificiranim otvorenim spajanjem.

*Modificirano otvoreno spajanje* sastoji se u tome da se površine premazane ljepilom osuše, a nakon toga se radi reaktiviranje sloja ljepila toplinom, obično s pomoću infracrvene lampe i provodi spajanje dok je sloj ljepila još topao.

Prije samog procesa lijepljenja potrebno je pripremiti površinu materijala koji se lijepi kako bi se ostvarila bolja adhezijska sila. Sloj ljepila na površini koja se lijepi mora biti što tanji. Prilikom nanošenja ljepilo mora imati malu viskoznost, mora biti tečno kako bi moglo močiti površinu, prekriti je, istisnuti zrak i druge apsorbirane materijale i penetrirati u materijal koji lijepi. Da bi ljepilo moćilo površine na koje

se nanosi, njegova površinska napetost mora biti manja od površinske napetosti materijala koji lijepi. Tad su privlačne sile između ljepila i materijala koji lijepi veće od privlačnih sila između molekula ljepila. Napetost površine jest otpor tekućine koji ona pruža povećanju površine. Ljepila koja sadržavaju organska otapala, čija je površinska napetost relativno niska lako se razlijevaju i penetriraju u materijal veće površinske napetosti koji spajaju ili učvršćuju.

Jedan od najvažnijih uvjeta za kvalitetu zalijepljenog spoja jest kvašenje, tj. ostvarivanje kontakta dodirnih površina koje se lijepe i samog ljepila. Koliko će uspješan biti spoj lijepljenja, možemo promatrati kao: omjer broja dodira među molekulama površina i ljepila prema maksimalno mogućem. S obzirom na činjenicu da je nemoguće odrediti broj dodira, kvaliteta spoja iskazuje se kao kut kvašenja ili kontaktni kut. Kontaktni kut služi kao indeks za kvašljivost. Kontaktni kut jest kut što ga zatvara površina čvrste čestice i tangenta na površinu tekućine u točki kontakta.

Trajnost slijepljenog spoja ovisi o otpornosti čvrstoće slijepljenog spoja u odnosu prema djelovanju vlage, topline, zračenja, kemijskog i biološkog pogoršanja njegovih svojstava.

Adhezivi (ljepila) na bazi PUR-a u obućarstvu se upotrebljavaju za spajanje gornjih i donjih dijelova obuće, ali i kao univerzalna ljepila [4]. Za spajanje gornjih i donjih dijelova obuće upotrebljavaju se samo otopine poliuretanskih veziva ili njihove disperzije. Poliuretanska su ljepila preparati koji već sadržavaju PUR spojeve, kao i one u kojima uretanske skupine nastaju tek očvršćivanjem. Iz ekoloških razloga sve se više prave ljepila bez otapala. To su disperzijska PUR ljepila u vodi kao otapalu umjesto organskih otapala.

### Ljepilo ultraflex® 4320

Ljepilo ultraflex® 4320, proizvođača H. B. Fuller, Austrija, bazirano je na poliuretanskoj matrici, a sadržava organska otapala aceton i butanol. Ljepilo je nadražujuće, lako zapaljivo i ima narkotičko djelovanje, tekuće je, bez boje i karakterističnog mirisa [5].

Njegova su fizikalno-kemijska svojstva sljedeća: oblik – tekuć; boja – prozirna; miris – karakterističan; promjena stanja: talište/područje taljenja – nije određivano; vrelište/područje vrenja: 56 °C; plamnište: 18 °C; temperatura paljenja: 514 °C; samozapaljivost – proizvod nije samozapaljiv; opasnost od eksplozije – ne postoji opasnost od eksplozije proizvoda, međutim, moguće je nastajanje smjesa para/zraka koje mogu eksplodirati; granice eksplozije – donja 2,6 Vol %; gornja – 13,0 Vol %; tlak pare kod 20 °C – 247 hPa; gustoća kod 20 °C – 0,86 g/cm<sup>3</sup>; miješanje s vodom – ne može se miješati, odnosno vrlo malo; koncentracija otapala (organska otapala) – 81,1 %; koncentracija suhe tvari – 18,1 %.

Ljepilo ultraflex® 4320 služi za lijepljenje gornjišta s potplatom. Gornjište kao i PU potplat najprije treba ohrapaviti te nanijeti sloj ljepila. Površine premazane ljepilom ostave se dvadeset minuta da otapalo ishlapi, a nakon toga se reaktivira sloj ljepila zagrijavanjem na tempe-

raturi od 70 °C, obično s pomoću infracrvene lampe. Spajanje se radi metodom *modificiranog otvorenog spajanja* dok je sloj ljepila još topao. Nakon toga se površine zaprešaju pritiskom od 4-5 bara s vremenom trajanja od 10-12 sekundi. Slijepljeni spoj nakon provedenog procesa zadržava svoju elastičnost, tj. otpornost na pregibanje.

## Ljepilo Keck-Pur 702

Keck-Pur 702 jest poliuretansko ljepilo proizvođača Jakob Keck Chemie GmbH koje sadržava organska otapala aceton i metil etil keton. Ljepilo je nadražujuće, lako zapaljivo i ima narkotičko djelovanje, tekuće je i ima miris na otapala. Fizikalno-kemijska svojstva ljepila Keck-Pur 702: oblik – viskozno; boja – prljavo bijela; miris – na otapala; promjena stanja: talište nije određivano; vrelište: 55 °C; plamište: -19 °C; temperatura paljenja: 465 °C; samozapaljivost: nije samozapaljivo; opasnost od eksplozije: ne postoji opasnost od eksplozije proizvoda, međutim, moguće je nastajanje smjesa para/zraka koje mogu eksplozirati; granice eksplozije: donja 1,8 Vol %, gornja 14,3 Vol %; tlak pare kod 20 °C: 247 hPa; gustoća kod 20 °C: 0,842 g/cm<sup>3</sup>; topivost u vodi: ne može se miješati, odnosno vrlo malo; koncentracija otapala (organska otapala): 82,9 %; koncentracija suhe tvari: 17,1 %.

Ljepilo Keck-Pur 702 namijenjeno je lijepljenju potplata s gornjištem. Metoda lijepljenja jest *modificirano otvoreno spajanje*, a temperatura aktiviranja infracrvenom lampom jest 55 °C – 60 °C. Pritisak prešanja 4-5 bara s vremenom trajanja od 10-12 sekundi. Spajanje se radi dok

je sloj ljepila još topao. Nakon toga se površine zaprešaju. Nakon cijelog procesa slijepljeni spoj zadržava svoju elastičnost i otpornost na pregibanje [6].

## 3. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu ovog rada mjerene su sile razdvajanja gornjište/potplat prema tehničkoj normi HRN EN ISO 20344 t. 5.2. Osobna zaštitna oprema – Ispitne metode za obuću [7].

Određivanje sile razdvajanja gornjište/potplat i između slojeva potplata rađeno je na dva modela: radno-zaštitna obuća (Model 1) i *casual* obuća (Model 2). Kod toga su lijepljena oba modela s oba ljepila (ultraflex® 4320 i Keck-Pur 702), kako bi se usporedila kvaliteta čvrstoće spoja gornjišta i potplata za svaki model i svako ljepilo. Model 1 je radno-zaštitna obuća rađena prema normi HRN EN ISO 20347:2012 Osobna zaštitna oprema – Radno-zaštitna obuća [8]. Izrađen je od visokokvalitetne goveđe kože. Gornjište se spaja s donjim dijelovima lijepljenima na temeljnu tabanicu. Potplat je poliuretanski (PU). Model 2 je obuća za slobodno vrijeme. Za izradu ovog modela upotrebljava se goveđa koža čija su uporabna svojstva zadovoljavajuće kvalitete. Gornjište je s donjištem spojeno kombiniranom metodom šivanja gornjišta i lijepljenja potplata.

Postupak spajanja gornjih i donjih dijelova Modela 1 po fazama prikazan je na sl. 1 do 6: brušenje potplata (sl. 1), brušenje gornjišta (sl. 2), nanošenje ljepila na potplat (sl. 3), nanošenje ljepila na gornjište (sl. 4), lijepljenje gornjišta i donjišta (sl. 5) te prešanje (sl. 6).

Postupak spajanja gornjih i donjih dijelova Modela 2 po fazama prikazan je na slikama 7 do 9.

Gornjište je djelomično sašiveno za temeljnu tabanicu (sl. 7), potrebno ga je brusiti (sl. 8), a potplat halogenirati (sl. 9)

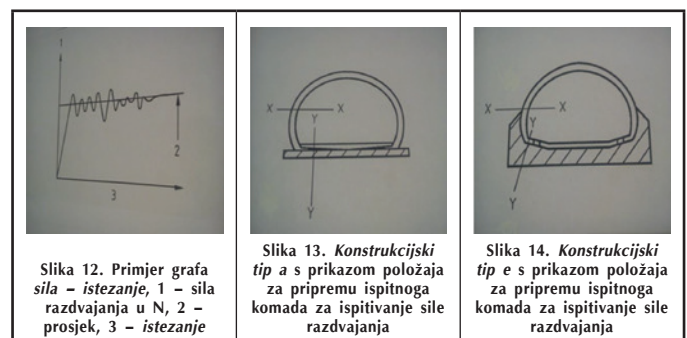
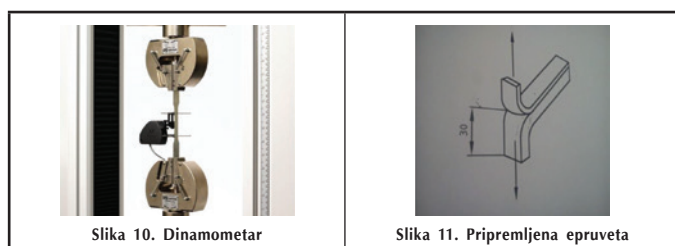
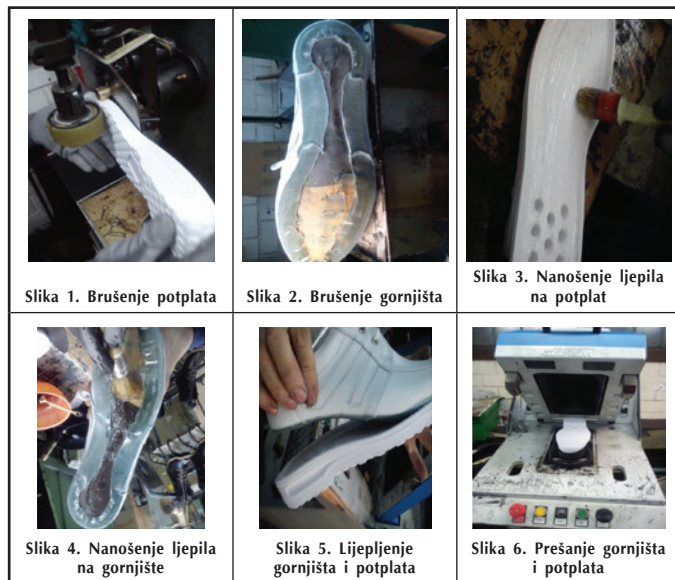
U pripremi potplata za montiranje gornjišta česta je upotreba preparata za halogeniranje [9] i pridonosi čvrstoći slijepljenog spoja. Nakon halogeniranja potplati se lijepe poliuretanskim ljepilima pa konačno prešaju.

Gotovi su modeli ispitivani sukladno normi HRN EN ISO 20344, t. 5.2. Osobna zaštitna oprema – Ispitne metode za obuću. Određivanje sile razdvajanja gornjište/potplat i između slojeva potplata.

Uređaj kojim se određivala sila razdvajanja jest dinamometar (sl. 10) s kontinuiranim bilježenjem opterećenja, s brzinom kretanja kleme od 100 mm/min. Uređaj ima ravne stezaljke ili stezaljke u obliku štikaljki širine (27,5 ± 2,5) mm, sa svojstvom čvrstog stezanja ispitnih komada.

Ispitni se komadi prema metodi koju propisuje norma HRN EN ISO 20344 t. 5.2 uzimaju iz unutarnje ili vanjske spojene strane cipele, a položaj za pripremu epruvete određen je prema tipu konstrukcije modela. Na ispitnim komadima potrebno je ukloniti temeljnu tabanicu, a sila razdvajanja mjeri se na najmanjoj duljini od 30 mm (sl. 11). Obvezno kondicioniranje ispitnih komada u standardnoj atmosferi pri temperaturi 23 ± 2 °C i relativnoj vlažnosti od 50 ± 5 % provodi se najmanje 48 sati prije ispitivanja.

Sila razdvajanja gornjište/potplat mjeri se prema konstrukcijskom tipu i na najmanjoj duljini od 30 mm uz zabilježbu grafa sila/istezanje (sl. 12) pri određenoj brzini razdvajanja (100 mm/min).



Sila razdvajanja gornjište/potplat u rezultatima mjerenja prikazuje se kao sila po jedinici širine ispitnoga komada (uzorka) i izražava se u N/mm. Rezultati mjerenja izračunavaju se tako da se iz dijagrama sila – istezanje odredi prosječna sila u N. Kad se prosječna sila podijeli s prosječnom širinom, dobije se sila razdvajanja po 1 mm (u N/mm).

Priprema i položaj ispitnih komada prema zahtjevu norme određen je konstrukcijskim tipom modela uz naglašenu potrebu uklanjanja temeljne tabanice, a ispitni komadi izrezivani su i s vanjske i s unutarnje spojene strane cijele.

**Konstrukcijski tip a** definiran je kao tip modela uobičajenoga kalupa, slijepljenog ili odljevenog potplata s proširenim rubom i odgovara Modelu 1 radno-zaštitne obuće. Za ovaj **konstrukcijski tip** ispitni su komadi izrezani po X-X i Y-Y osi (sl. 13) sa stranicama pod pravim kutom na rub potplata ili tabanice. Ovako dobiveni ispitni komadi imaju širinu otprilike 25 mm, a duljina gornjišta i potplata mora biti otprilike 15 mm od linije vanjskog ruba.

Za identifikaciju uzoraka za ispitivanje ovisno o primijenjenom ljeplju bilo je potrebno izrezane ispitne komade označiti. Izrezani ispitni komadi za Model 1 označeni su kao: uzorak br.1 i 1a – ispitni komadi Modela 1 lijepljenog ljepljom Keck-Pur 702 te Uzorak br. 2 i 2a: ispitni komadi Modela 1 lijepljenog ljepljom Ultraflex 4320.

**Konstrukcijski tip e** (sl. 14) opisan je kao tip modela uobičajenoga kalupa ili Strobelova spajanja sa zaštitnim rubom od gume ili slijepljenim potplatom i odgovara Modelu 2 *casual* obuće [10]. Za ovaj

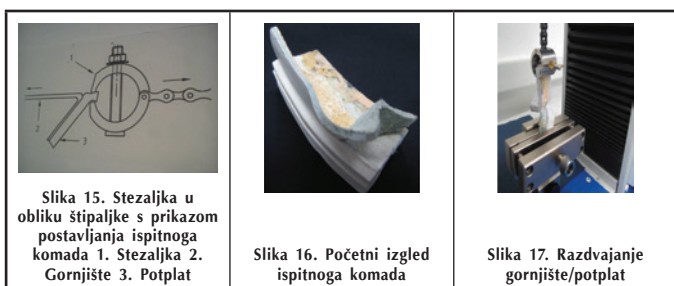
konstrukcijski tip ispitni su komadi izrezani po X-X i Y-Y osi (sl. 14) da bi se dobio ispitni komad širine oko 10 mm i duljine najmanje 50 mm. Za identifikaciju uzoraka za ispitivanje i ovdje je ovisno o primijenjenom ljeplju bilo potrebno izrezane ispitne komade označiti. Izrezani ispitni komadi za model br. 2 označeni su kao: uzorak br. 3 i 3a: ispitni komad Modela 2 lijepljene ljepljom Keck-Pur 702 i uzorak br. 4 i 4a – ispitni komad Modela 2 lijepljene ljepljom Ultraflex 4320.

## Mjerenje sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 1 konstrukcijskog tipa a

Za mjerenje sile razdvajanja **konstrukcijskog tipa a** potrebne su stezaljke u obliku štipaljke za stezanje kraćega kraja potplata (sl. 15). Ispitni komadi (sl. 16) označeni kao uzorci br. 1, 1a i 2, 2a stegnuti su između stezaljki dinamometra (sl. 17 i sl. 18), a sila razdvajanja gornjište/potplat mjerena je pri brzini razdvajanja stezaljki dinamometra od 100 mm/min uz zabilježbu grafa sila – istezanje. Postupak mjerenja širine razdvajanja prikazan je na sl. 19.

## Mjerenje sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 2 konstrukcijskog tipa e

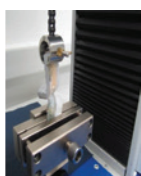
Za mjerenje sile razdvajanja gornjište/potplat ispitni komadi Modela 2 (sl. 20) označeni su kao uzorci br. 3, 3a i 4, 4a. Svojim razdvojenim



Slika 15. Stezaljka u obliku štipaljke s prikazom postavljanja ispitnoga komada 1. Stezaljka 2. Gornjište 3. Potplat



Slika 16. Početni izgled ispitnoga komada

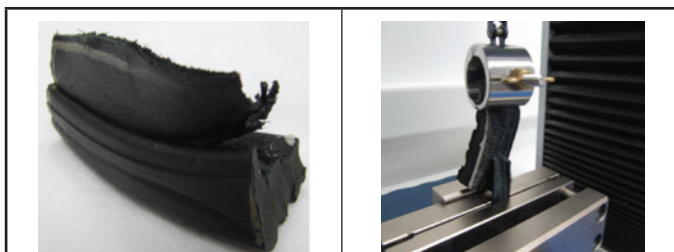


Slika 17. Razdvajanje gornjište/potplat



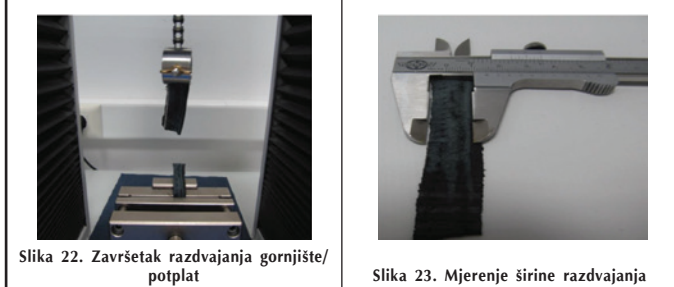
Slika 18. Završetak razdvajanja gornjišta od potplata

Slika 19. Mjerenje širine razdvajanja



Slika 20. Početni izgled uzoraka br. 3 i 4

Slika 21. Razdvajanje gornjište/potplat

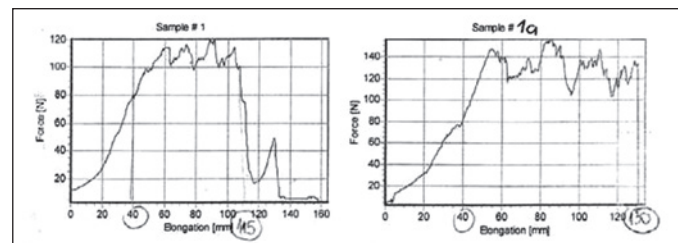


Slika 22. Završetak razdvajanja gornjište/potplat

Slika 23. Mjerenje širine razdvajanja

Tablica 1. Rezultati ispitivanja uzoraka 1 i 1a Modela 1

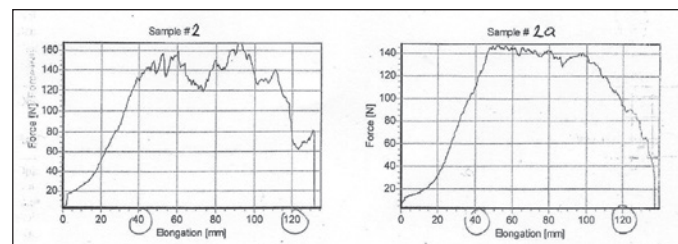
Model 1 – radno-zaštitna obuća; Ljepilo Keck-Pur 720	Širina razdvajanja (prosječna) [mm]	Sila razdvajanja (prosječna) F [N]	Čvrstoća razdvajanja [N/mm]	
Ispitni komadi	Uzorak 1	20,4	100,76	4,94
	Uzorak 1a	11,9	128,05	10,76



Slika 24. Dijagrami sila – istezanje uzoraka 1 i 1a Modela 1 lijepljeni ljepljom Keck-Pur

Tablica 2. Rezultati ispitivanja uzoraka 2 i 2a Modela 1

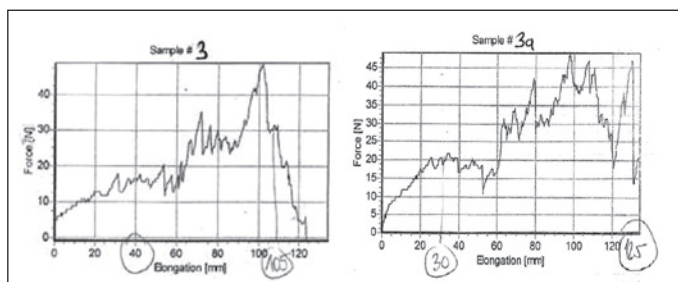
Model 1 radno-zaštitne obuće Ljepilo Ultraflex 4320	Širina razdvajanja (prosječna) [mm]	Sila razdvajanja (prosječna) F [N]	Čvrstoća razdvajanja [N/mm]	
Ispitni komadi	Uzorak 2	21,5	138,70	6,45
	Uzorak 2a	23,9	133,216	5,57



Slika 25. Dijagrami sila – istezanje uzoraka 2 i 2a Modela 1 lijepljeni ljepljom Ultraflex 4320

Tablica 3. Rezultati ispitivanja uzoraka 3 i 3a Modela 2

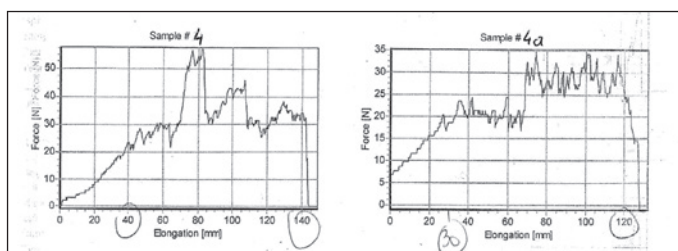
Model 2 <i>casual</i> ob. Ljepilo Keck-Pur 720		Širina razdvajanja (prosječna) [mm]	Sila razdvajanja (prosječna) F [N]	Čvrstoća razdvajanja [N/mm]
Ispitni komadi	Uzorak 3	13,27	25,41	1,91
	Uzorak 3a	15,20	28,99	1,91



Slika 26. Dijagrami sila - istezanje uzorka 3 i 3a Modela 2 lijepljeni ljepilom Keck-Pur 720

Tablica 4. Rezultati ispitivanja uzoraka 4 i 4a Modela 2

Model 2 <i>casual</i> ob. Ljepilo Ultraflex 4320		Širina razdvajanja (prosječna) [mm]	Sila razdvajanja (prosječna) F [N]	Čvrstoća razdvajanja [N/mm]
Ispitni komadi	Uzorak 4	15,9	34,20	2,03
	Uzorak 4a	12,87	25,36	1,97



Slika 27. Dijagrami opterećenje/deformacija uzorka 4 i 4a lijepljeni ljepilom Ultraflex 4320

krajevima stegnuti su u stezaljke dinamometra (sl. 21 i sl. 22). Graf sila - istezanje zabilježen je pri brzini razdvajanja od 100 mm/min. Postupak mjerenja širine razdvajanja prikazan je na sl. 23.

## 4. Rezultati i diskusija

Rezultati mjerenja sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 1 (radno-zaštitna obuća) lijepljenog ljepilom Keck-Pur 720 prikazani su u Tablici 1.

Prosječne vrijednosti sile razdvajanja u Tablici 1 određene su iz dijagrama sila - istezanje (sl. 24).

Rezultati mjerenja sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 1 (radno-zaštitna obuća) lijepljenog ljepilom Ultraflex 4320 prikazani su u Tablici 2.

Prosječne vrijednosti sile razdvajanja u Tablici 2 određene su iz dijagrama sila - istezanje (sl. 25).

Rezultati mjerenja sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 2 (*casual* obuća) lijepljenog ljepilom Keck-Pur 720 prikazani su u Tablici 3.

Prosječne vrijednosti sile razdvajanja u Tablici 3 određene su iz dijagrama sila - istezanje (sl. 26).

Rezultati mjerenja sile razdvajanja gornjište/potplat Modela 2 (*casual* obuća) lijepljenog ljepilom Ultraflex 4320 prikazani su u Tablici 4.

Prosječne vrijednosti sile razdvajanja u Tablici 4 određene su iz dijagrama sila - istezanje (sl. 27).

Rezultati provedenih ispitivanja mjerenja sile razdvajanja gornjište/potplat na Modelu 1 - radno-zaštitna obuća i Modelu 2 - *casual* obuća pokazuju očekivane razlike u veličini izmjerene sile razdvajanja neovisno o primijenjenom ljepilu, što se može povezati s konstrukcijom modela. Za Model 1 izmjerena je prosječna sila razdvajanja od 100,76 N i 128,05 N kad je upotrebljavano ljepilo Keck-Pur 720, a kad je upotrebljavano ljepilo Ultraflex 4320 izmjerena je prosječna sila razdvajanja od 138,70 N i 133,21 N. Na Modelu 2 prosječne sile razdvajanja imale su mnogo niže vrijednosti neovisno o upotrijebljenom ljepilu. Na ispitnim komadima s ljepilom Keck-Pur 720 izmjerena je prosječna sila od 25,41 N i 28,99 N, a s ljepilom Ultraflex 4320 sila je razdvajanja iznosila 34,20 N i 25,36 N.

Pored toga i kod Modela 1 i kod Modela 2 izmjerene vrijednosti prosječne sile razdvajanja na ispitnim komadima s ljepilom Ultraflex 4320 nešto su više (138,70 N i 133,21 N; 34,20 N i 25,36 N), dok su one s ljepilom Keck-Pur 720 niže (100,76 N i 128,05 N; 25,41 N i 28,99 N).

Vrijednosti prosječne sile razdvajanja po jedinici širine ispitnoga komada definirane kao čvrstoća razdvajanja u slučaju Modela 1 imaju više vrijednosti od onih u slučaju Modela 2 neovisno o ljepilu. Uzrok ovome svakako su različiti tipovi konstrukcije ispitanih modela.

U slučaju Modela 2 izmjerene čvrstoće razdvajanja približno su jednakih vrijednosti, kod lijepljenja ljepilom Keck-Pur 721 (1,91 N/mm) i ljepilom Ultraflex 4320 (2,03 odn. 1,97 N/mm).

Dobivene vrijednosti mogu se uzeti kao orijentacijske s obzirom na to da je ispitano po 1 par od svakog modela. Za točniju procjenu sile razdvajanja potrebno je uzeti dovoljan statistički uzorak.

## 5. Zaključak

Analizom rezultata provedenih mjerenja može se zaključiti sljedeće: Radno-zaštitna obuća ima više vrijednosti sile razdvajanja između gornjišta i potplata nego *casual* obuća, neovisno o tome koje je ljepilo upotrebljavano u procesu lijepljenja; razlog tome jesu razlike u konstrukciji i tehnologiji spajanja ispitanih modela s obzirom na njihovu namjenu.

Budući da postoji određena razlika u sadržaju i sastavu organskih otapala i aktivnih tvari Keck-Pur 702 i Ultraflex 4320 ljepila, očekivano je da je lijepljenje ljepilom Ultraflex 4320 dalo uglavnom nešto jači slijepljeni spoj jer je količina aktivnih tvari u ovom ljepilu veća.

Za točniju procjenu utjecaja različitih ljepila na silu razdvajanja svakako je potrebno uzeti dovoljan statistički uzorak.

## Literatura

- [1] <http://www.gradimo.hr/clanak/podjela-ljepila/571>
- [2] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Ljepilo>
- [3] Akalović, Jadranka. Ak. god. 2013./2014. *Predavanja iz kolegija Procesi lijepljenja i ljepila*. Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet.
- [4] Noller, Carl R. 1972. *Kemija organskih spojeva*. Tehnička knjiga. Zagreb.
- [5] <http://ebookbrowse.net/ultraflex-4320-eng20101-pdf-d399182830>
- [6] Akalović, Jadranka. Ak. god. 2012./2013. *Predavanja iz kolegija Struktura i svojstva materijala*. Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet.
- [7] Tehnička norma HRN EN ISO 20344:2012 - Osobna zaštitna oprema - Ispitne metode za obuće.
- [8] HRN EN ISO 20347:2012 Osobna zaštitna oprema - Radno-zaštitna obuća.
- [9] Simon, K. H. 1991. *Problemi halogeniranja*. Schuhtechnik, 85, 8, 628.
- [10] Novina, D. 1983. *Tehnologija industrijske proizvodnje obuće*. Zagreb.