

# TOPLINSKA STABILNOST I OTPORNOST NA SAVIJANJE GOVEĐIH KOŽA ZA IZRADU LICA OBUĆE

## THERMAL STABILITY AND RESISTANCE TO FLEXION OF BOVINE LEATHER FOR MAKING UPPER SIDE OF FOOTWEAR

Franka Žuvela Bošnjak<sup>1</sup>; Sandra Flinčec Grgac<sup>1</sup>;  
Jadranka Akalović<sup>1</sup>; Ariana Pomper<sup>2</sup> & Judita Frančeskini<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

<sup>2</sup>Ivančica d.d., tvornica obuće

<sup>3</sup>Student, Tekstilno-tehnološki fakultet

University of Zagreb Faculty of textile technology

Ivančica d.d., footwear factory

e-mail: [franka.zuvela.bosnjak@ttf.hr](mailto:franka.zuvela.bosnjak@ttf.hr)

Stručni rad / Professional paper

UDK: 675.014:685.34

### Sažetak

Postojanost obućarske nape na savijanje je važno svojstvo povezano sa strukturom kožnog tkiva i dogotove na licu kože. Stabilnost glatkog lica obućarske nape odnosi se na stabilnost boje i polimernih struktura tankih opni na licu kože izgrađenih tijekom dovršnih tehnoloških operacija obrade kože. U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je otpornost na savijanje dvaju uzoraka obućarske nape različitih štava i dovršnih obrada: obućarska napa bojani crust i obućarska napa korigiranog lica. Rezultati ispitivanja pokazali su razlike u otpornosti na savijanje gdje je bolju otpornost pokazao uzorak obućarske nape bojani crust. Ispitni uzorci obućarske nape su podvrgnuti termogravimetrijskoj analizi (TGA) u svrhu sagledavanja njihovih otpornosti na djelovanje topline te praćenja plinovitih produkata razgradnje (TG-IR) tijekom dekompozicije s ciljem povezivanja razlika u sadržaju i strukturi štavni sredstava i dovršnih nasloja s njihovim utjecajem na okoliš.

**Ključne riječi:** goveđa koža, obućarska napa, štava, savojna svojstva, TG-IR analize

### Abstract

The stability of the footwear napa on flexion is an important property associated with the structure of leather tissue and the finishing films on upper side (front side) of leather. Stability of the smooth upper side footwear napa refers to the stability of the dyestuff and the thin layered polymeric structures of the upper side of leather build during the final technological process. In the experimental part, flexion resistance was tested on two samples of footwear napa, differently tanned and finished: footwear napa dyed crust and footwear napa corrected upper side of leather. The test results showed differences in flexion strength and better flexion strength of footwear napa corrected upper side of leather. Test samples of the footwear napa were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) for their heat resistance and evolved gases (TG-IR) monitoring during decomposition, with the purpose of linking differences in the content and structure of tannins and finishing additives with their print in nature.

**Keywords:** bovine leather, footwear napa, tanning, flexion properties, TG-IR analysis

### Uvod

Obradena životinjska koža je često korišten materijal za izradu obuće, odjeće, galanterije, sjedala u automobilske i avionske industriji, industriji namještaja i dr.

Sirova goveđa koža je najzastupljenija u obradi i dobivanju gotove kože za izradu obuće. Važan obućarski artikl za izradu lica gornjišta je obućarska napa. Najčešće sirovine za izradu obućarske nape su goveđe, teleće, juneće sirove kože, koje nakon obrade dobivaju svojstva mekane, pune i podatne gotove kože s glatkim licem različitih dogotova.

Bitna mehanička svojstva obućarske nape su: otpornost na pucanje, postojanost na savijanje, rastezanje i udarna opterećenja. Pored dobrih mehaničkih svojstava važna

uporabna i procesna svojstva obućarske nape su mekoća, podatnost, punoća, glatko i stabilno lice, dobra propusnost zraka i vodene pare, dobra probojanost i dr. Navedena svojstva se povezuju s vlaknatom strukturom kožnog tkiva izgrađenog od spleta kolagenskih vlakana, a ovisi o vrsti i kvaliteti sirovine te provedenim tehnološkim operacijama obrade [1].

Pokazatelji mikrostrukture kože, kao što su: pravilnost spleta, savijenost, kut ispreplitanja, gustoća spleta, stupanj razdvojenosti i debljina vlakana, određuju fizikalno-mehanička svojstva. Pored navedenih važna su i svojstva koja se odnose na kvalitetu i stabilnost boje i dogotovnih opni na licu gotove kože. Različite vrste dogotovnih obrada daju i različita svojstva njihove stabilnosti u preradi i primjeni [2].

Štavljenje kože bitno utječe na svojstva gotove kože. Vegetabilno štavljena koža je teža od kromno štavljene, teže se boja u svijetlije tonove, a vlakna su deblja i punija. Koža koja je nakon štavljenja podvrgnuta procesu međufaznog sušenja ima uporabnu vrijednost i naziv bojani crust.

Karakteristično za bojani crust je transparentno lice kože i osjetljivost na vanjske utjecaje. Zbog zaštite lica kože, postizanja određenih svojstava vezano uz uporabne vrijednosti gotovih koža, lice crust kože koja se koristi za izradu lica obuće, potrebno je dogotoviti u procesima završnih obrada gotove obuće nanošenjem različitih emulzija, voskova i drugih sredstava ovisno o željenim efektima i modnim trendovima [2].

U dogotovi lica obućarske nape za izradu gornjišta obuće, često je zastupljena poliuretanska dogotova. Kod poliuretanske dogotove kao vezivno sredstvo se ne koristi čisti poliuretan, već posebni poliadiციjski spojevi koji su nastali ugrađivanjem drugih tvari u njihove lance i daju različita svojstva gotovih koža.

Završni polimerizacijski poliuretanski sloj je otporan na prijanjanje masnoća i nečistoća te mehanička djelovanja. Elastičan je, starenjem ne postaje lomljiv, primjenjuje se za kože visokih kriterija trajnosti i izdržljivosti [2].

Otpornost na savijanje je važno svojstvo za procjenu procesnih i uporabnih svojstava obućarske nape kao i za definiranje procesa starenja materijala tijekom primjene i načina regeneriranja tj. njega [3]. Pored ispitivanja promjene na dogotovnim opnama i licu kože, ispitivanje otpornosti na savijanje istovremeno pokazuje stabilnost strukture kožnog tkiva i prirodnog lica kože i njihove međusobne povezanosti.

Specifičnost strukture dogotovnih opni različitih polimera na licu kože daje i različita svojstva otpornosti na savijanje. Različite vrste obrada i dogotova kože utječu na njihova mehanička, fizikalno-kemijska i uporabna svojstva, no često imaju negativan utjecaj na okoliš što predstavlja glavni problem kožarske industrije [2].

Zbrinjavanje kožnog otpada je dio problema globalnog zbrinjavanja otpada [4]. Provedene su studije na temu mehanizma razgradnje kože prilikom pirolitičke razgradnje. Praćenje toplinske razgradnje kože do sada je korišteno za identifikaciju povijesnih i kulturnih predmeta izrađenih od kože, procjenu rizičnih utjecaja na okoliš, definiranje razlika između prirodnih i umjetnih koža te u restauraciji povijesnih predmeta [5].

U svrhu određivanja utjecaja različitih procesa štave te utjecaja dogotove kako na uporabna svojstva tako i na okoliš tijekom zbrinjavanja, u radu je provedeno ispitivanje otpornosti na savijanje primjenom fleksometra te termogravimetrijska analiza (TGA) uz praćenje plinovitih produkata razgradnje (TG-IR) s ciljem sagledavanja utjecaja na okoliš.

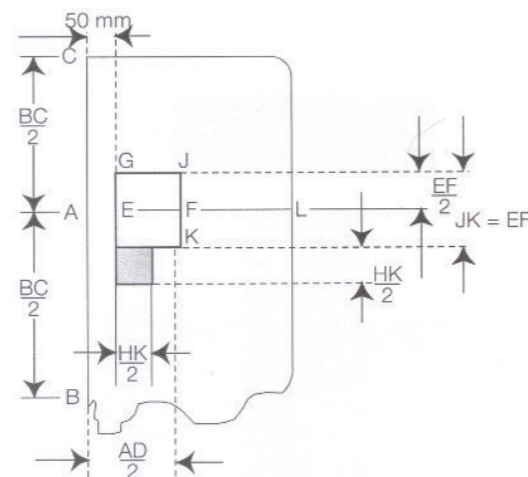
## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1 Opis uzoraka

Za ispitivanje su odabrana dva uzorka goveđe obućarske nape. Goveđa obućarska napa označena kao uzorak GK1 je vegetabilno uštavljena, osnovno obojana koža tamno sive (antracit) boje. Ova napa nije dovršavana prskanjem pigmentiranih dogotovnih sredstava na prirodno lice. Koristi se kao bojani crust, a u dovršnim obradama gotove obuće dovršava se ujedno i lice kože.

Goveđa obućarska napa označena kao uzorak GK2 je kromno uštavljena, crne boje kojoj je lice prešano i dovršavano prskanjem polimerizacijskom dogotovom na bazi poliuretana.

### 2.2 Postupak ispitivanja otpornosti na savijanje.



Slika 1. Prikaz uzorkovanja polovice goveđe kože iz leđnog dijela [7]

Uzorkovanje goveđih koža provedeno je prema zahtjevima norme HRN EN ISO 2418:2004 [6] u pogonu proizvođača s područja leđa (slika 1.) [7]. Otpornost na savijanje kože i dorada na koži ispitana je prema normi HRN EN ISO 5402-1:2017 metodom fleksometra [6]. Ispitivanja su provedena u laboratorijskim uvjetima temperature 21 °C i relativne vlažnosti zraka 61 % utvrđenim za vrijeme ispitivanja. Ispitivana je otpornost na savijanje suhog i mokrog uzorka u smjeru centralne osi.

Provedeni broj ciklusa za suho savijanje je 50000, a za mokro savijanje 25000. Promjene na ispitivanim uzorcima praćene su svakih 5000 ciklusa.

Ispitani uzorci vizualno su pregledani povećalom na dnevnom svjetlu. Promjene su praćene i registrirane i tijekom trajanja ispitivanja. Moguća oštećenja tijekom savijanja su sljedeća:

- promjena obojenja dogotovnog filma bez daljnjeg oštećenja,
- pucanje ili raspucavanje dogotove bez širenja oštećenja kroz jedan ili više slojeva dorade,

- odljepljivanje dogotovnog filma na koži,
- odljepljivanje između nasloja dorade,
- mrvljenje ili ljuštenje nanosa dogotove,
- promjena obojenja koja se javlja na doradi uslijed pucanja, mrvljenja ili guljenja [8].

### 2.3 Postupak ispitivanja toplinske stabilnosti

Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka kože provedena je pomoću računalno upravljano analizatora PerkinElmer u atmosferi s protokom sintetičkog zraka (30 % kisika; brzina protoka 60 ml/min). Termogravimetrijski spektri (TG) uzoraka dobiveni su u temperaturnom rasponu od 50 °C do 850 °C pri brzini grijanja od 30 °C/min. Prije termičke analize, uzorci koža izrezani su na komadiće prosječne mase 1 mg, a analizirani uzorci težili su približno 6 mg.

Uzorci su proučavani i kombiniranom TG-IR tehnikom kako bi se dobio uvid u sastav plinovitih produkata razgradnje. Za TG-IR analizu korištena je termička stanica za analizu plinova 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 prenosi nastale plinove uz brzinu protoka od 60 ml/min.

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1 Rezultati ispitivanja otpornosti na savijanje

Uzorak GK1, pokazao je slabiju otpornost osnovnog obojenja na suho i na mokro savijanje. U tablici 1. prikazani su rezultati promjena na uzorcima tijekom savijanja.

Otpornost na savijanje suhoga uzorka nakon 7000 ciklusa pokazuje promjene osnovnog obojenja. Promjena osnovnog obojenja na savijanje mokrog

uzorka evidentirana je nakon 13000 ciklusa savijanja. Promatranjem povećalom, na dnevnom svjetlu, nisu uočena nikakva oštećenja lica uzorka niti promjene unutar pregiba uzorka. Na slici 2. prikazan je uzorak GK1 a. prije ispitivanja, b. nakon 50000 ciklusa suhog savijanja i c. nakon 25000 ciklusa mokrog savijanja.

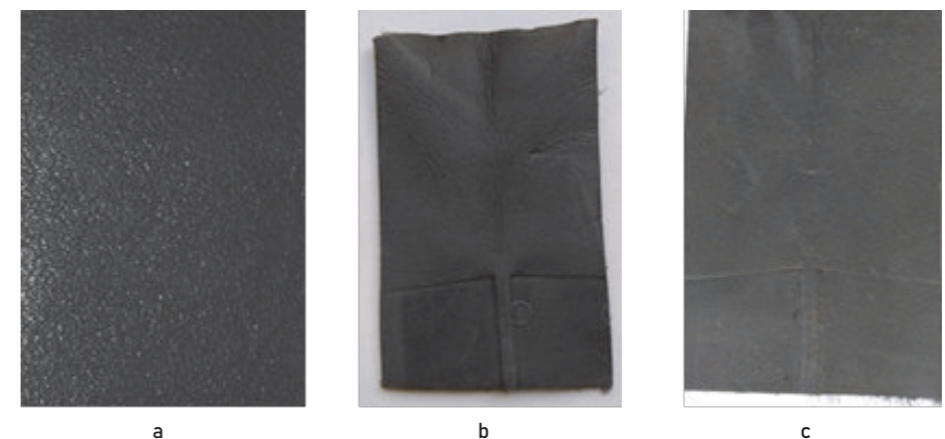
SUHO SAVIJANJE	
Broj ciklusa	Promjene uzorka
5000	nema
7000	početak promjene osnovnog obojenja
10000	promjena osnovnog obojenja
15000	promjena osnovnog obojenja
20000	promjena osnovnog obojenja
25000	promjena osnovnog obojenja
30000	promjena osnovnog obojenja
35000	promjena osnovnog obojenja
40000	promjena osnovnog obojenja
45000	promjena osnovnog obojenja
50000	promjena osnovnog obojenja
MOKRO SAVIJANJE	
Broj ciklusa	Promjene uzorka
5000	nema
7000	nema
10000	nema
13000	početak promjene osnovnog obojenja
20000	promjena osnovnog obojenja
25000	promjena osnovnog obojenja

Tablica 1. Rezultati ispitivanja otpornosti na savijanje uzorka GK1

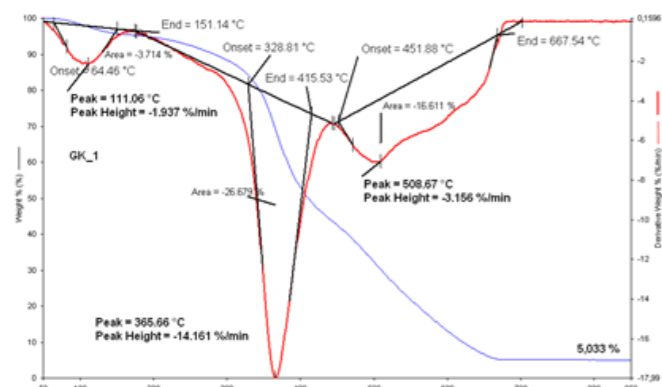
Uzorak GK2, obućarska napa korigiranog lica, pokazao je dobru otpornost na savijanje u suhom i mokrom stanju bez promjena na dogotovnim naslojima i tkivu kože nakon provedenih 50000 ciklusa savijanja u suhom i mokrom.

### 3.2 Rezultati ispitivanja toplinske stabilnosti

Rezultati termogravimetrijske analize uzorka GK1 prikazani su na slici 3. Primjenom derivacije TG krivulje praćena je dinamika razgradnje koja ukazuje da se razgradnja uzorka GK1 odvija u tri razgradbena stupnja.

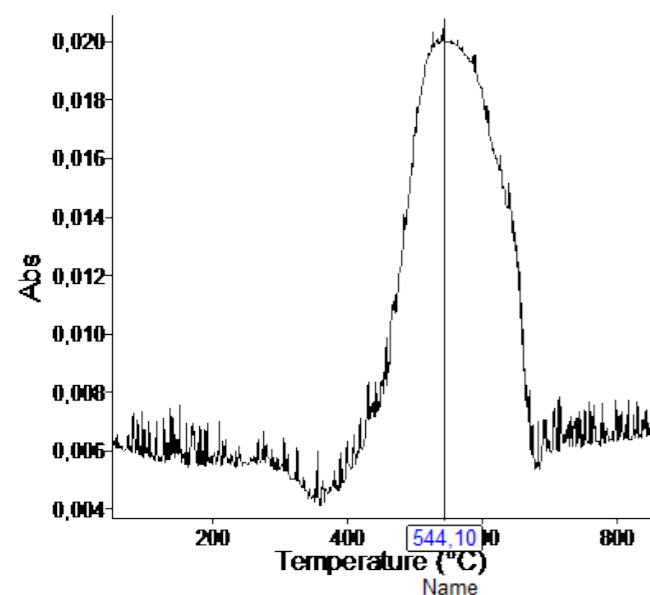


Slika 2: Uzorak GK1: a. prije ispitivanja, b. nakon 50000 ciklusa suhog savijanja, c. nakon 25000 ciklusa mokrog savijanja



Slika 3: Termogravimetrijski prikaz razgradnje uzorka GK1

Prvi stupanj razgradnje počinje na 64,46 °C a završava na 151,14 °C. Ukazuje na gubitak nevezane vode iz uzorka te je maksimalna brzina razgradnje u tom stupnju zabilježena pri temperaturi od 111,06 °C uz gubitak mase 1,937 %/min.



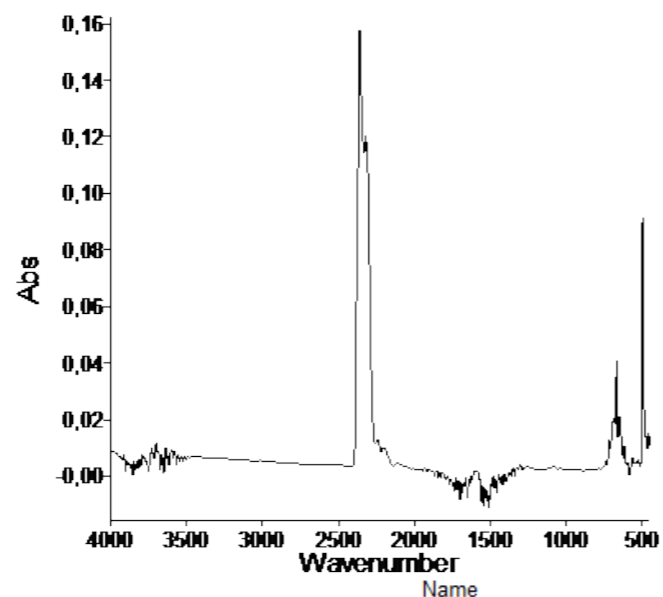
Slika 4: Apsorpcijski spektar pri kojem je zabilježena najveća količina plinovitih produkata razgradnje

Drugi stupanj razgradnje počinje na 328,81 °C a završava na 415,53 °C.

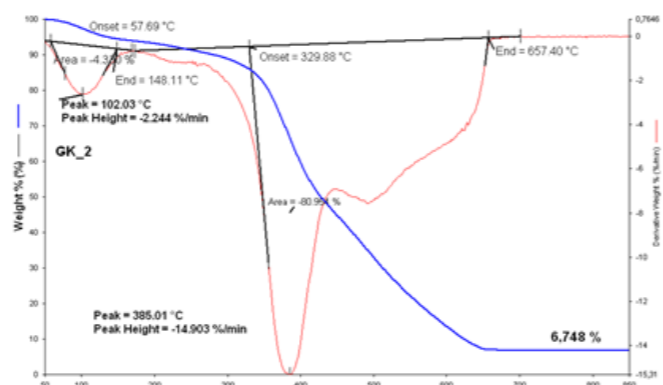
Unutar navedenog stupnja zabilježena je najveća dinamika razgradnje pri 365,66 °C te iznosi 14,161 %/min. Vidljiv je nagli pad mase što ukazuje na početak toplinske dekompozicije kože.

Posljednji stupanj razgradnje odvija se u rasponu od 451,88 °C do 667,54 °C s značajno manjom dinamikom razgradnje nego u prethodnom stupnju uz gubitak mase od 3,156 %/min pri temperaturi 508,67 °C. Razgradbeni ostatak nakon 850 °C iznosi 5,033 %.

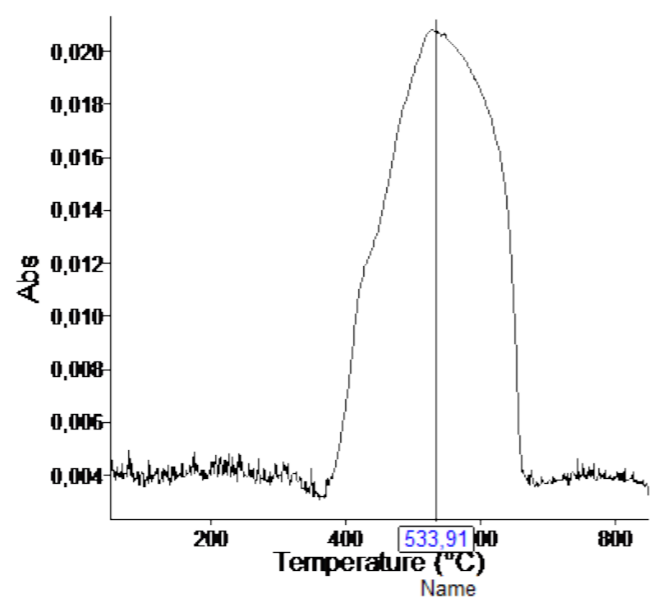
Iz dobivenih grafova prikazanih na slikama 4. i 5. jasno je vidljivo da je veća količina plinovitih produkata zabilježena pri temperaturi 554,1 °C koja pripada trećem



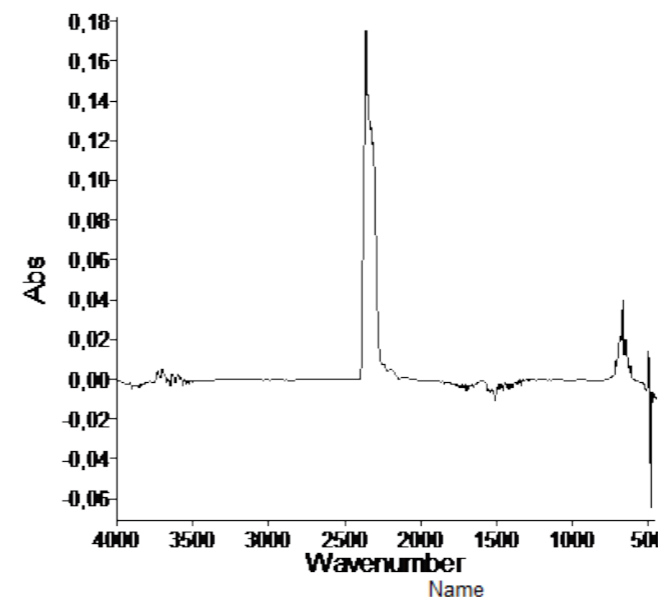
Slika 5: Izmjereni plinovi pri temperaturi 544,10 °C



Slika 6: Termogravimetrijski prikaz razgradnje uzorka GK2



Slika 7: Apsorpcijski spektar pri kojem je zabilježena najveća količina plinovitih produkata razgradnje otpuštanje plinovitih produkata.



Slika 8: Izmjereni plinovi pri temperaturi 533,9 °C

stupnju razgradnje. Izmjereni plinovi pri toj temperaturi su CO<sub>2</sub> i CO što jasno upućuje na dekompoziciju kože. Rezultati termogravimetrijske analize uzorka GK2 dani su grafičkim prikazom na slici 6. iz koje je vidljivo da razgradbeni ostatak nakon 850 °C iznosi 6,748 % tj. da je za 1,715 % veći od ostatka uzorka GK1 što upućuje na veću toplinsku stabilnost uzorka koju pripisujemo doradi na licu uzorka.

Termogravimetrijska razgradnja se, za razliku od uzorka GK1, odvija u dva razgradbena stupnja. Prvi je u rasponu od 57,69 °C do 148,11 °C uz maksimalnu dinamiku razgradnje pri 102,03 °C koja iznosi 2,244 %/min. Drugi stupanj započinje na 329,88 °C a završava na 657,40 °C. Najveća dinamika razgradnje zabilježena je na 385,01 °C i iznosi 14,903 %/min.

Tijekom termogravimetrijske analize praćeni su plinoviti produkti nastali razgradnjom uzorka GK2 prikazani na slikama 7. i 8. Vidljivo je da pri temperaturi 533,91 °C dolazi do pojave veće količine plinova u valnom području od 2359 do 2322 cm<sup>-1</sup> koji pripadaju CO<sub>2</sub> te u valnom području od 2179 do 2110 cm<sup>-1</sup> koji pripadaju CO.

Temperatura pri kojoj dolazi do pojave plinova je viša u odnosu na uzorak GK1 što pripisujemo polimerizacijskoj doradi uzorka i njenom utjecaju na usporavanje procesa razgradnje.

## Zaključak

Ispitivanjem svojstava potvrđena je dobra otpornost na savijanje prirodnog lica kože i kožnog tkiva.

Tijekom ispitivanja na fleksometru kod uzorka GK1 vidljiva je promjena osnovnog obojenja. Nestabilnost obojenja povezuje se s vegetabilnom vrstom štave.

Uzorak GK2 pokazuje dobra svojstva otpornosti na savijanje u mokrom i suhom bez zabilježenih promjena

unutar ispitivanja do 50000 ciklusa savijanja. Dogotovni filmovi i strukture kožnog tkiva nakon provedenog ispitivanja su ostali nepromijenjeni. Rezultati ispitivanja na fleksometru mogu se koristiti kao okvirne vrijednosti za daljnja ispitivanja radi dobivanja egzaktnih vrijednosti.

Prema rezultatima dobivenim termogravimetrijskom analizom uzorak GK2 pokazuje bolju toplinsku stabilnost, što je vidljivo kroz tijek razgradnje i ostatak na 850 °C uz nešto veću količinu zabilježenog CO<sub>2</sub> u odnosu na uzorak GK1.

Takvo svojstvo povećane toplinske stabilnosti, pretpostavlja se, proizlazi zbog primjene kromne štave i poliuretanske dogotove. U daljnjim istraživanjima detaljno će se sagledati mogućnost povećane toplinske stabilnosti s naglaskom na smanjenje količine plinovitih produkata razgradnje.

## Literatura

- [1] Grgurić H., Vuković T. Bajza Ž. : Tehnologija kože i krzna, Zajednica kem., kožarskih, obućarskih, gum. i rud. organizacija, Zagreb, (1985)
- [2] Radanović Z: Poznavanje kožarskih materijala i njihovo ispitivanje, Zagreb, (1989)
- [3] T.C. Thorstensen: Practical Leather Technology, Krieger Publ.Co., Malabar, (1993)
- [4] Yilmaz O. i sur.: Conversion of leather wastes to useful products, ScienceDirect, Resources, Conservation and Recycling 49 (2007), 436–448
- [5] Marcilla A. i sur.: 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, 92 (2011), 194–201
- [6] [4] HRN EN ISO 2418:2004 Koža - Kemijska, fizikalna i mehanička ispitivanja i ispitivanja postojanosti - Mjesto uzorkovanja
- [7] Tomljenović A., Akalović J.: Otpornost kože na djelovanje vlačnih opterećenja, Koža & Obuća, 62 (2013) 11-12; 24-26
- [8] HRN EN ISO 5402-1:2017 - Koža- Fizikalna i mehanička ispitivanja- Određivanje otpornosti na savijanje metodom fleksometra

## Zahvala

Rad je izrađen u okviru Potpore istraživanjima za Tehničko područje Sveučilišta u Zagrebu šifra TP TP8/17 pod nazivom Funkcionalizacija i karakterizacija tekstilnih materijala za postizanje zaštitnih svojstava voditeljice doc.dr.sc. Sandre Flinčec Grgac.

Rad je objavljen na 11. znanstveno-stručnom savjetovanju Tekstilna znanost i gospodarstvo, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 24. siječnja 2018., Zagreb, Hrvatska