

Utjecaj temperature sušenja na sorpcijska svojstva hidrofobirane sintetski štavljene kože

Influence of drying temperature on sorption properties of hydrophobic synthetic tanned leather

Suzana Mihanović*

Psunj Tvornica koža d.o.o., Kožarska ulica 18, HR-35403 Rešetari

Franka Žuvela Bošnjak

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno – tehnološki fakultet, studijska jedinica Varaždin, Hallerova aleja 6, HR-42000 Varaždin

*e-pošta: production@viviani.hr

Stručni rad / Professional paper

DOI: 10.34187/ko.69.3-4.3

Sažetak

U ovom radu je istražen utjecaj temperature sušenja na sorpcijska svojstva goveđe sintetski štavljene hidrofobirane kože. Kože su sušene na uređaju za sušenje uz primjenu vakuuma pri temperaturi od 40, 45, 50 i 55 °C u vremenu od 90 sekundi nakon provedbe štavljenja, nadoštave, bojanja i mašćenja u realnom proizvodnom procesu. Ispitivanjem apsorpcije vlage te vremena propuštanja i apsorpcije vode kože tijekom dinamičkog gibanja na penetrometru utvrđen je značajan utjecaj temperature sušenja na sorpcijska svojstva kože.

Cljučne riječi: goveđa koža, hidrofobnost, vakuum sušenje.

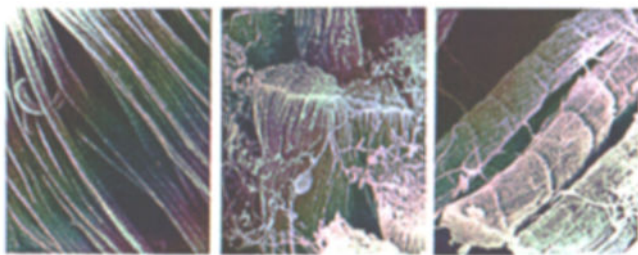
Abstract

In this paper the influence of drying temperature on the sorption properties of bovine synthetic tanned hydrophobic leather was investigated. The leathers were dried on a vacuum dryer at a temperature of 40, 45, 50 and 55 °C for a period of 90 seconds after tanning, retanning, dyeing and fatliquoring in a real production process. By examination the moisture absorption, water penetration time and water absorption of the leather during the dynamic movement on the penetrometer, a significant influence of the drying temperature on the sorption properties of the leather was determined.

Keywords: bovine leather, hydrophobicity, vacuum drying

1. Uvod

Prerada sirove kože u gotovu kožu u kožarama podrazumijeva niz složenih kemijskih i mehaničkih operacija. Sušenje je jedna od ključnih mehaničkih operacija u procesu obrade kože pri kojemu se iz kože odstranjuje višak vode i utječe na zahtjeve površine kože odnosno njezinog konačnog izgleda. Ono podrazumijeva niz fizikalnih i kemijskih promjena u vlaknastoj strukturi kože, a koje dovode do različite orijentacije i gibanja vlakana (slika 1) [1].

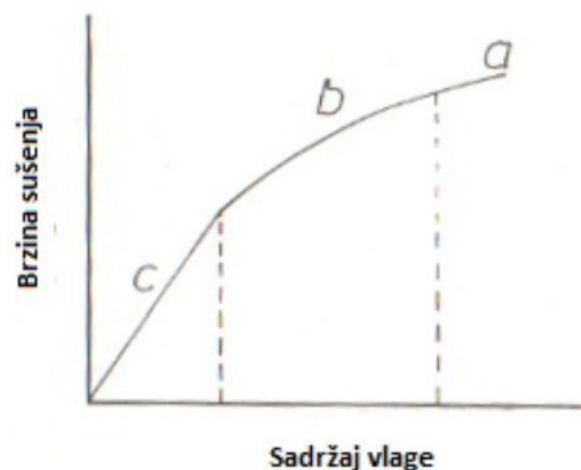


Slika 1. Vlaknasta struktura kože [2]

Vlaknasta mikrostruktura kože koja podrazumijeva pravilnost spleta vlakana, kut ispreplitanja, savijenost, gustoću, debljinu vlakana itd., nositelj je važnih svojstava gotove kože [3]. Pri sušenju se sredstva koja su u prethodnim procesima penetrirala u kožu (štavna sredstva, bojila i sredstva za mašćenje / hidrofobiranje) vežu s kolagenskim vlaknom. Pritom određeni udio vode ostaje vezan na kolagensko vlakno.

Štavljenja, bojana i mašćena (hidrofobirana) koža se podvrgava strojnom uklanjanju nabora i izravnavanju čime se iz nje odstranjuje određena količina vode. Nakon toga se provodi postupak sušenja koje se odvija u 3 faze (slika 2).

U prvoj fazi površina kože je potpuno prekrivena s vodom, a brzina sušenja ovisi o vanjskim čimbenicima te ostaje konstantna dokle god je površina vlažna (područje a). Kada voda iz unutrašnjosti više ne dolazi na površinu kože istom brzinom kao što s površine isparava, dolazi da pada brzine



Slika 2. Dijagram sušenja kože [4]

sušenja (područje b). Treća faza nastaje kada se voda potpuno povukla u unutrašnjost kože, a sušenje pri tome ovisi o debljini i sastavu kože te o temperaturi (područje c) [4].

Danas se najčešće u proizvodnom procesu koristi uređaj za sušenje koža uz primjenu vakuuma zbog toga što omogućava brzo sušenje pri nižoj temperaturi [5]. Pritom se sušenje temelji na isparavanju vode pri niskom tlaku i niskoj temperaturi. Prije sušenja koža odležava i cijedi se. Lice kože se postavlja na zagrijane metalne površine. Mesna strana kože je okrenuta prema mreži vakuumske komore. Vakuum usisava vlagu iz kože s lica prema mesnoj strani kože. Pri početku sušenja sadržaj vode u koži iznosi 40 – 60 %, a kako sadržaj vode opada tako se povećava i temperatura kože, ali ne više od 8 – 10 °C ispod temperature skupljanja. Na taj način se izbjegava pregrijavanje kože i razgradnja tvari koje su uvedene u kožu u prethodnim procesima. Prednost ovog postupka je što se protok tekućine odvija kroz mesnu stranu i privlači eventualne masnoće s lica u

unutrašnjost kože. Kromno štavljena koža se može tijekom sušenja izložiti višim temperaturama sušenja od biljno i sintetski štavljenih koža [6]. Na temperaturi od 60 do 80 °C suši se kromno štavljena koža, a na temperaturi od 35 do 45 °C biljno štavljena [4].

Sušenje ima značajan utjecaj na kemijska i mehanička svojstva kože pa tako i na hidrofobnost. Hidrofobiranje kože je postupak pri kojemu se postiže njezina vodoodbojnost tj. otpornost kože na djelovanje veće količine vode koja se zadržava na njezinoj površini. Pritom se primjenjuju sredstva koja omogućavaju propuštanje zraka i apsorpciju vodene pare, a onemogućavaju apsorpciju i propuštanje vode. Većina današnjih sredstava za hidrofobiranje jesu kombinacija masti i polimera koji djeluju u vodenom mediju. Orijentacijom funkcionalnih amino- skupina polimera prema površini kože, a hidrofobnih metilnih skupina polimera od površine postiže se konačna hidrofobnost koža [5].

U koži je voda vezana inter- i intrafibrilarno te kapilarno. Ovisno o brzini i načinu uklanjanja vode sušenjem se vlakna približavaju jedna drugima dajući pritom različitu fleksibilnost kože. U mikro strukturi kože, prema dosadašnjim istraživanjima, prilikom sušenja dolazi do smanjivanja promjera kolagenskih vlakana te time i smanjenja volumena kože. Masti pritom sprječavaju lijepljenje kolagenskih vlakana jer ih obavijaju i drže međusobno odvojenima [7] uz istovremeno umrežavanje fibrilne strukture i fiksiranje sredstava koja su u prethodnim procesima penetrirala u kožu.

Povećanjem apsorbirane vlage u koži dolazi do bubrenja te povećanja površine, debljine te prekidnog istezanja kože. Poznato je da povećanjem relativne vlažnosti zraka raste i količina apsorbirane vlage u koži [8].

U publiciranim radovima analiziran je utjecaj sušenja na svojstva koža. Bajza i Vrček istraživali su utjecaj sredstva za mašćenje i sušenja na svojstva goveđe kromno štavljene kože te su došli do zaključka da je skupljanje kože veće što je temperatura sušenja viša te da veća količina dodanog sredstva za mašćenje utječe na smanjenje skupljanja [7]. Landmann i Sofia istraživali su utjecaj vrste sušenja (na zraku i primjenom vakuuma) i oplemenjivanja kože na svojstva gotove kože. Uzorci sušeni uz primjenu vakuuma pokazali su manje vrijednosti apsorbirane vode, bolju otpornost na lomljenje i savijanje [9]. Azzouz i sur. su nakon vakuuma sušenja i podvrgavanja koža konektivnom sušenju s vrućim zrakom temperatura 40, 45, 50, 55 i 60 °C uz različite brzine strujanja zraka, dobili različite rezultate vlačnih svojstava koža [10]. Bianli i sur. su istraživali utjecaj metoda sušenja na toplinsku stabilnost kože. Utvrđeno je da metode sušenja koža smrzavanjem i na zraku imaju velik utjecaj na sadržaj vode, ali gotovo nikakav utjecaj na stabilnost toplinske razgradnje kože. Slabljenje vodikovih veza između kolagenskih vlakana glavni je čimbenik koji dovodi do smanjenja toplinske stabilnosti [11]. Meyndt i Germann istraživali su utjecaj temperature vakuuma sušenja na vodoodbojnost različito štavljenih koža fiksiranih različitim sredstvima pri čemu se taj utjecaj pokazao značajnim [12]. Reich je istraživao utjecaj procesa proizvodnje kože na njezina svojstva i utvrdio da sušenje utječe na fleksibilnost i na površinu kože [13]. Haghi i Rondot su istraživanjem konektivnog sušenja kože razvili matematički model koji može koristiti predviđanju količine vlage i temperature u koži tijekom procesa sušenja. Na taj način je moguće reducirati upotrebu električne energije prilikom sušenja [14]. Liu i suradnici su istraživanjem različito štavljenih koža sušenih različitim metodama te mašćenjem koža različitim količinom masnoće, došli do zaključka da je elastičnost kože uvjetovana procesom sušenja i mašćenjem [15]. Xianglong i sur. istraživanje su posvetili promjenama strukture kože tijekom sušenja [1]. Zhang i sur. su ispitivali mogućnosti mikrovalnog sušenja kože, primjenom kojeg ne bi dolazilo do oštećenja strukture kolagena [16].

Kako se uvjeti sušenja prilagođavaju zahtjevima gotove kože, cilj ovog rada je istražiti utjecaj različite temperature sušenja uz primjenu vakuuma na sorpcijska svojstva goveđe sintetski štavljene hidrofobirane kože mjerenjem apsorpcije vlage te vremena propuštanja i apsorpcije vode kože tijekom dinamičkog gibanja na penetrometru.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Opis uzorka kože

Ispitivanja su provedena na goveđoj koži debljine 1,6 - 1,8 mm. Koža je štavljena sintetskim sredstvom, došavljena kombinacijom sintetskih i biljnih štavljanih sredstava, bojadisana te hidrofobirana kombinacijom sintetskih sredstava za mašćenje i hidrofobiranje na bazi silikona.

2.2. Postupak sušenja kože

Proces odležavanja traje 20 h. Slijedi proces cijedenja na stroju za cijedenje i izravnavanje nabora. Iz krupnorskog dijela polovice kože, pritisnim nožem izrezana su 4 uzorka dimenzija 148 mm x 210 mm. Uzorci su rezani jedan do drugoga. Izrezani uzorci podvrgnuti su vakuum sušenju u trajanju od 90 sekundi pri različitim temperaturama, u rasponu od 5 °C. Sušenje je provedeno na vakuum uređaju tt. Cartigliano (slika 3). Vakuum uređaj sastoji se od 6 inoks ploča na kojima se može podesiti određena temperatura. Temperature sušenja iznosile su 40 °C, 45 °C, 50 °C i 55 °C. Nakon toga uzorci su prirodno sušeni na ravnoj površini pri sobnoj temperaturi 24 sata.



Slika 3. Vakuum uređaj za sušenje kože tt. Cartigliano

2.3. Metode ispitivanja

2.3.1. Ispitivanje apsorbirane vlage u koži

Količina apsorbirane vlage u koži određena je primjenom prijenosnog uređaja AQUA BOY (Aqua – Piccolo) (slika 4) prije i poslije sušenja kože na vakuum uređaju. Ispitivanje je provedeno s lica i s mesne strane kože.



Slika 4. Uređaj za mjerenje apsorbirane vlage u koži



Slika 5. Penetrometar

2.3.2. Dinamičko ispitivanje vremena propuštanja vode i apsorpcije vode

Dinamičko ispitivanje vremena propuštanja vode i ispitivanje apsorpcije (upijanja) vode provedeno je na penetrometru tt. Bally (slika 5) prema normi HRN EN ISO 5403-1:2012. Uzorci su prije ispitivanja kondicionirani na 20 °C i RH=50 % u trajanju od 24 h. Pritisnim nožem, izrezane su epruvete dimenzija 75 mm x 60 mm. Epruvete prevučene preko cilindra stegnu se stezaljkama na instrumentu. Bakrena žica stavlja se u prostor savinutog uzorka. Kontaktna elektroda mora biti u dodiru sa žicom koja zatvara strujni krug i evidentira vrijeme propuštanja vode kroz kožu. Epruvete se uranjaju u vodu te se pokreće gibanje kože. Zabilježi se vrijeme prodiranja vode kroz kožu. U međuvremenu uzorke skidamo s uređaja svakih 30 minuta, važemo ih te računamo udio vode koju je koža upila. Upijanje vode pri dinamičkom gibanju izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$\text{Upijanje vode} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100$$

gdje su: upijanje vode u %, m_3 - masa epruvete s cilindrima nakon određenog vremena u g, m_2 - masa epruvete s cilindrima prije ispitivanja u g, m_1 - masa epruvete prije ispitivanja u g.

3. Rezultati i rasprava

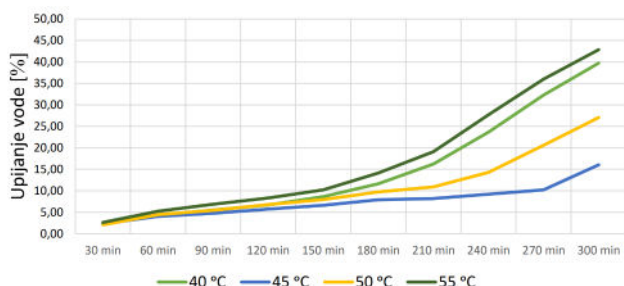
U tablici 1 prikazani su rezultati apsorbirane vlage u koži prije i nakon sušenja uz primjenu vakuuma u trajanju od 90 sekundi.

Tablica 1. Udio apsorbirane vlage u koži prije i nakon sušenja pri različitim temperaturama

Temperatura sušenja (°C)	Lice kože		Mesna strana kože	
	Apsorbirana vlaga prije sušenja (%)	Apsorbirana vlaga nakon sušenja (%)	Apsorbirana vlaga prije sušenja (%)	Apsorbirana vlaga nakon sušenja (%)
40	45,7	35,5	45,8	44,5
45	46,0	34,7	46,0	43,4
50	45,8	34,2	45,7	42,6
55	46,1	33,7	45,9	42,0

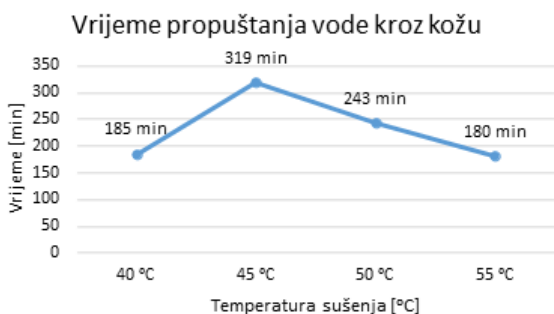
Količina apsorbirane vlage u koži prije sušenja uz primjenu vakuuma kreće su u području od 45,7 do 46,0 %, što su uobičajene vrijednosti udjela vlage u koži nakon cijedenja, a prije sušenja uz primjenu vakuuma. Mjerenjem s lica i mesne strane kože utvrđen je približno jednak postotak apsorbirane vlage prije sušenja. Nakon sušenja uz primjenu vakuuma, bilježi se manji udio apsorbirane vlage mjerenjem na licu kože u odnosu na mesnu stranu, što se objašnjava principom rada uređaja za sušenje uz primjenu vakuuma koji se osniva na usisavanju vlage iz kože od lica prema mesnoj strani. S povećanjem temperature sušenja smanjuje se i količina apsorbirane vlage u uzorcima kože.

Vrijednosti utvrđenih vremena propuštanja i apsorpcije vode ispitivane kože, sušene uz primjenu vakuuma na različitim temperaturama, tijekom dinamičkog gibanja na penetrometru prikazane su na slikama 6 i 7.



Slika 6. Upijanje vode kože u funkciji vremena

Najmanji postotak upijanja vode nakon 300 minuta ispitivanja zabilježen je na uzorku kože sušenom pri 45 °C, a najveći na uzorku kože sušenom pri 55 °C. Također, veliko upijanje vode zabilježeno je kod uzorka koji je sušen na 40 °C. To se može objasniti time da kod preniske temperature sušenja primjenom vakuuma, zaostaje previše vlage u koži, volumen kože se nije smanjio, a time se i kolagenska vlakna nisu dovoljno međusobno približila. Zbog toga unutar strukture kože nije došlo do daljnjeg vezanja kolagenskih vlakana i sredstava za hidrofobiranje te štavnog sredstva, što je nužno za konačno hidrofobiranje kože. S druge strane, kod primjene previsoke temperature sušenja sintetski štavljene kože može doći do pregrijavanja, odnosno prebrzo uklanjanja vlage te posljedično do razgradnje sredstava za hidrofobiranje, a što može rezultirati nedovoljnim vezivanjem kolagenih vlakana sa sredstvima za hidrofobiranje i štavnim sredstvom. Struktura kože je time nestabilna te se kolagenska vlakna mogu u daljnjim uvjetima dinamičkog gibanja odvojiti i time utjecati na povećanje upijanja vode. Istraživanja pokazuju da sintetski štavljenim kožama treba manja temperatura sušenja nego kromno štavljenim kožama jer pri visokim temperaturama kod sintetski štavljenih koža dolazi do pucanja i kože postaju krute. Time slabije uporabna svojstva kože, a raste sposobnost upijanja vode [1].



Slika 7. Vrijeme propuštanja vode u ovisnosti o temperaturi sušenja kože

Na uzorku kože sušenom pri temperaturi od 45 °C došlo je do propuštanja vode tek nakon 319 minuta dinamičkog gibanja što pokazuje da temperatura sušenja ima utjecaj na hidrofobnost kože. Međutim i niže i više temperature sušenja primjenom vakuuma daju dovoljno visok rezultat vremena propuštanja vode kroz kožu u dinamičkim uvjetima od oko 180 i 240 minuta. Temperature sušenja koža primjenom vakuuma od 40 – 55 °C

dovoljne su za postizanje zadovoljavajućih vrijednosti vremena propuštanja vode, no uvažavajući dobivene vrijednosti upijanja vode optimalni rezultat utvrđen je kod uzorka sušenog pri temperaturi od 45 °C – najmanja vrijednost apsorbirane vlage u koži i najdulje vrijeme kod kojeg je došlo do propuštanja vode kroz kožu.

4. Zaključak

S povećanjem temperature sušenja primjenom vakuuma smanjuje se i količina apsorbirane vlage u uzorcima sintetski štavljene hidrofobirane kože. Analizom vrijednosti utvrđenih vremena propuštanja i apsorpcije vode ispitivane kože, sušene uz primjenu vakuuma na različitim temperaturama, tijekom dinamičkog gibanja na penetrometru, najmanja vrijednost apsorbirane vlage i najdulje vrijeme kod kojeg je došlo do propuštanja vode kroz kožu utvrđeno je kod uzorka sušenog pri temperaturi od 45 °C. Pritom također, treba uzeti u obzir ekonomski aspekt jer je primjenom nižih temperatura sušenja financijska ušteda značajna.

Zahvala

Rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2016-06-5278 (Udobnost i antimikrobna svojstva tekstila i obuće, voditelj: prof. dr. sc. Zenun Skenderi).

Literatura

- Xianglong Z. et al.: The aggregation Behavior of leather Collagen Fibres During Drying, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 102 (2018.), 254 - 257
- Lučić Blagojević S. i sur.: Struktura i svojstva kolagena, nastavni materijali, 2007, 37
- Akalović J., Skenderi Z., Firšt Rogale S. i sur.: Propusnost vodene pare goveđe kože za izradu profesionalne obuće, *Koža & Obuća* 67 (2018.) 4, 6-11
- Grgurić H., Vuković T., Bajza Ž.: Tehnologija kože i krzna, Zajednica kemijskih, kožarskih, obučarskih, gumarskih i rudarskih organizacija udruženog rada odgoja i usmjerenog obrazovanja Hrvatske, Zagreb, 1985.
- Vučković L.: Hidrofobnost gotovih koža, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, 2007.
- Cheng-Kung L., Latona P.N., Lee J.: Draying leather with vacuum and toggling sequentially, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 106 (2011), 76-82
- Bajza Ž., Vinković Vrček I.: Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties, *Journal of material science*, 36 (2001), 5265-5270
- Bieńkiewicz Krzysztof J.: Physical chemistry of leather making, Robert E. Krieger publishing company, 1983, 510-525
- Landmann A. W., Sofia A.: The influence of retannage, drying and method of finish application on the characteristics of the finished leather, I.U.L.C.S. Conference, London, 1969
- Azzouz S. et al.: Study of the Mechanical Characteristics of Dried Leather, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 101 (2017), 253 - 259
- Bianli R. et al: Influences of drying Methods on the Thermal Stability of Leather, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 104 (2019), 44-47
- Meyndt R., Germann H-P.: Investigations on the hydrophobing of Chrome-free leather, Lederinstitut Gerberschule Reutlingen (LGR), Germany
- Reich G.: The structural changes of collagen during the leather making processes, Atkin memorial Lecture, 83 (1998), 63-79
- Haghi A.K., Rondot D.: Heat and Mass Transfer in Leather Drying Process, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 23 (2004) 1, 25-34
- Liu C.K. et al.: Effects of drying process and fatliquoring on resiliency of leather, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102 (2007), 68-74
- Zhang J. et al.: Advantages of utilizing microwave in soft leather drying, *Leather and footwear Journal*, 17 (2017) 2, 81-86