

INFLUENCE OF FATLIQUOR ON AGEING CHARACTERISTICS OF LEATHER

INFLUENȚA AGENȚILOR DE UNGERE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE ÎMBĂTRÂNIRE A PIELII

Govindan DEVIKAVATHI¹, Usha RAMAMOORTHY², Victor John SUNDAR¹, Chellappa MURALIDHARAN^{1*}

¹Leather Process Technology Division

²Bio-physics Laboratory

Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai 600 020, India

INFLUENCE OF FATLIQUOR ON AGEING CHARACTERISTICS OF LEATHER

ABSTRACT. Most of the manufactured products undergo change during ageing. Leather is no exception. Leather is a product resultant of various unit operations carried out on hides and skins. Depending on the nature of the physical operations carried out and chemical interactions made, leather undergoes noticeable change during ageing. The changes often result in variations in physical-chemical properties, formation and removal of chemical substances, alteration in functional and aesthetic properties. Many chemicals/auxiliaries employed in leather processing critically influence the ageing characteristics of leathers. Thermal ageing of leathers was conducted to assess the ageing-related changes in the fatliquor treated leathers. In the present work, attempts have been made to study the influence of three categories of conventionally employed fatliquors on the ageing behaviour of leathers. It is believed that the results would provide a basis for appropriate choice of fatliquors for various end uses by the leather manufacturers.

KEY WORDS: ageing, tanning, physical properties, fatliquors, oxidation.

INFLUENȚA AGENȚILOR DE UNGERE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE ÎMBĂTRÂNIRE A PIELII

REZUMAT. Majoritatea produselor fabricate sunt supuse schimbărilor pe parcursul îmbătrânirii. Pielea nu face excepție. Pielea este un produs ce rezultă din diverse operațiuni unitare desfășurate asupra pieilor brute. În funcție de natura operațiunilor fizice efectuate și de natura interacțiunilor chimice, pielea trece prin schimbări perceptibile în timpul îmbătrânirii. Deseori schimbările rezultă în variații ale proprietăților fizico-chimice, formarea și îndepărtarea substanțelor chimice, alterarea proprietăților funcționale și estetice. Multe substanțe chimice/auxiliare utilizate în prelucrarea pielii influențează în mod critic caracteristicile de îmbătrânire a pieilor. S-a efectuat îmbătrânirea termică a pieilor pentru a evalua schimbările legate de îmbătrânire ale pieilor tratate cu agenți de ungere. În această lucrare, s-a studiat influența a trei categorii de agenți de ungere utilizați în mod obișnuit asupra comportamentului la îmbătrânire al pieilor. Se consideră că rezultatele vor oferi o bază pentru alegerea adecvată a agenților de ungere pentru diverse utilizări finale de către producătorii de piele.

CUVINTE CHEIE: îmbătrânire, tăbăcire, proprietăți fizice, agenți de ungere, oxidare.

L'INFLUENCE DES AGENTS DE GRAISSAGE SUR LES CARACTÉRISTIQUES DE VIEILLISSEMENT DU CUIR

RÉSUMÉ. La plupart des produits manufacturés sont sujets à changement au cours du vieillissement. La peau n'est pas une exception. Le cuir est un produit issu de diverses d'opérations unitaires menées sur les cuirs bruts. En fonction des opérations matérielles effectuées et de la nature des interactions chimiques produites, la peau passe par des changements perceptibles au cours du vieillissement. Souvent, les modifications entraînent des variations des propriétés physico-chimiques, la formation et l'élimination des produits chimiques, la modification des propriétés fonctionnelles et esthétiques. Beaucoup de produits chimiques/auxiliaires utilisés dans le traitement des peaux influencent décisivement les caractéristiques de vieillissement du cuir. Le vieillissement thermique des cuirs a été mené pour évaluer les changements dans le vieillissement des peaux traitées avec des agents de graissage. Dans ce papier, des tentatives ont été faites pour étudier l'influence de trois types d'agents de graissage couramment utilisés sur le comportement du cuir vieilli. On estime que les résultats serviront comme base pour le choix approprié des agents de graissage pour diverses utilisations par les fabricants de cuir.

MOTS CLÉS: vieillissement, tannage, propriétés physiques, agents de graissage, oxydation.

INTRODUCTION

Ageing is a change occurring in a product over a period of time [1]. The term ageing refers to the combination of manifestations of physical, chemical, and organoleptic changes that occur in leather after manufacturing [2]. Ageing period is defined by the period in which changes occur once the product or the leather is made. Leather ageing can be divided into mechanical, chemical and optical [3]. Mechanical ageing can be determined by measuring the strength, fastness, and colour characteristics. Chemical ageing

INTRODUCERE

Îmbătrânirea este o schimbare care are loc la un produs după o perioadă de timp [1]. Termenul „îmbătrânire” se referă la combinația de manifestări ale schimbării fizice, chimice și organoleptice care are loc la piele după fabricare [2]. Perioada de îmbătrânire este definită de perioada în care schimbările au loc odată ce se fabrică produsul sau pielea. Îmbătrânirea pielii poate fi de trei tipuri: mecanică, chimică și optică [3]. Îmbătrânirea mecanică poate fi determinată prin măsurarea caracteristicilor de tracțiune, de rezistență și de culoare. Îmbătrânirea chimică implică schimbări în

* Correspondence to: Chellappa Muralidharan, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai 600 020, India, email: cmurali62@yahoo.com.

involves change in chemical constituents of the leather. Organoleptic ageing can be assessed by experts by adopting a series of visual and physical examination techniques. The present study primarily focuses on the chemicals and auxiliaries which are susceptible to change and induce change during the ageing process. The fatliquor treated samples were subjected to accelerated heat ageing. Changes in the physical, chemical and optical properties were monitored. Hence, an attempt has been made to study the influence of ageing on the physical-chemical characteristics of the leather with specific auxiliaries.

The demand for the soft type of leathers is growing for all categories like clothing nappa, upholstery and footwear. In all these types of leathers fatliquoring plays a decisive role. Fatliquors have the greatest influence on the flexibility of leathers due to their ability to separate or lubricate the leather fibres [5]. Ageing very often is believed to start with a fatliquor reaction, as the double bonds present in some of the fatliquors are prone to attack by light, heat and oxygen. Puntener reported that the ultraviolet light mainly attacks aromatic structures, whereas temperature affects aliphatic chains, particularly the unsaturated double bonds of the fatliquors [4]. This implies that temperature is an important parameter for assessment of changes due to fatliquor in leather and thermal tests for ageing trials have been carried out accordingly in the present work. When leather is exposed to high temperatures it absorbs energy which has both physical and chemical effects. The energy absorption creates excited molecules which are in an unstable or highly reactive state [5].

Three different types of fatliquors: vegetable oil, semi synthetic and synthetic base fatliquors have been chosen for the study. In order to study the role of the fatliquor effectively, two different tanning systems, namely, full chrome and semi chrome tanning (vegetable tanning followed by chrome tanning) have been chosen for the study. This study would give an insight into the ageing behavior of leathers treated with the above mentioned fatliquors on two different tanning systems. Parameters studied before and after ageing included oils and fats content in different portions of the leather, softness, colour measurement, strength characteristics and SEM analysis.

constituenții chimici ai pielii. Îmbătrânirea organoleptică poate fi evaluată de experți prin adoptarea unei serii de tehnici de examinare vizuală și fizică. Prezentul studiu se concentrează în principal asupra substanțelor chimice și auxiliarelor care sunt sensibili la schimbare și care induc schimbarea în timpul procesului de îmbătrânire. Probele tratate cu agenți de ungere au fost supuse la îmbătrânire accelerată prin încălzire. Schimbările proprietăților fizice, chimice și optice au fost monitorizate. Astfel, s-a întreprins un studiu legat de influența îmbătrânirii asupra caracteristicilor fizico-chimice ale pielii tratate cu auxiliari specifici.

Cererea pentru tipul de piele moale este în creștere pentru toate categoriile, cum ar fi piei nappa pentru îmbrăcăminte, tapițerie și încălțăminte. La toate aceste tipuri de piele, agenții de ungere joacă un rol decisiv. Agenții de ungere au cea mai mare influență asupra flexibilității pieilor datorită capacității lor de a separa sau lubrifia fibrele pielii [5]. Se crede deseori că îmbătrânirea începe cu o reacție a agenților de ungere, deoarece legăturile duble prezente la unii agenți de ungere sunt predispuse la atacul luminii, al căldurii și al oxigenului. Puntener a raportat că lumina ultravioletă atacă în principal structurile aromatice, în timp ce temperatura afectează lanțurile alifatiche, în special legăturile duble nesaturate din agenții de ungere [4]. Acest lucru implică faptul că temperatura este un parametru important pentru evaluarea modificărilor datorate agenților de ungere din piele și, în consecință, în prezenta lucrare, au fost efectuate teste termice pentru încercările de îmbătrânire. Atunci când pielea este expusă la temperaturi ridicate absoarbe energie, ceea ce provoacă atât efecte fizice, cât și chimice. Absorbția de energie creează molecule excitate, care sunt într-o stare instabilă sau foarte reactivă [5].

Trei tipuri diferite de agenți de ungere au fost aleși pentru studiu: agenți de ungere vegetali, semi-sintetici și sintetici. Pentru a studia efectiv rolul agentului de ungere, au fost alese pentru studiu două sisteme diferite de tăbăcire, și anume, tăbăcirea cu crom și tăbăcirea semi-crom (tăbăcire vegetală, urmată de tăbăcire cu crom). Acest studiu oferă o perspectivă asupra comportamentului la îmbătrânire a pieilor tratate cu agenții de ungere menționați mai sus, asupra celor două sisteme diferite de tăbăcire. Parametrii studiați înainte și după îmbătrânire au inclus conținutul de uleiuri și grăsimi în diferite regiuni ale pielii, moliciunea, măsurarea culorii, caracteristicile de rezistență și analiza SEM.

EXPERIMENTAL

Materials

Wet salted goat skins of Indian origin weighing approximately 1 kilogram per piece were used for the experiments. They were converted into wet blue and vegetable tanned leathers. The leathers were shaved to a thickness of 1.0 mm. Vegetable tanned leathers were processed into semi chrome leathers. The typical post-tanning process adopted is provided below in brief. Neutralization was carried out at pH 5. Retanning was carried out with 8% phenolic syntan followed by fatliquoring with 10% fatliquor and fixing with formic acid. The leathers were then piled over night. Next day the leathers were set and hooked to dry. The above process was adopted for all experiments, varying only the type of fatliquor.

Methods

Ageing of leather

The leathers are subjected to accelerated ageing. This has been done by subjecting the leathers to a temperature of 80°C for 24 hours. The following physical-chemical characteristics were studied before and after ageing.

Extractable oils and fats

The samples were cut from the different portions of the full chrome and semi chrome leathers from neck portion, belly region, official SLC portion and butt portion. The extractable oils and fats were analyzed for all mentioned portions to assess the distribution of oils and fats in various locations of the leather. Samples were subjected to accelerated ageing were analyzed for oils and fats as per IUC-4 official methods of analysis [6].

Softness

The softness of the leathers was measured using a MSA ST 300 digital leather softness tester. Softness was determined using the softness tester in accordance with IUP-36. The values were determined for the leathers to assess variation in softness before and after ageing.

Color measurement

Color measurements were carried out using a Milton Roy color mate HDS instrument. The total color difference (ΔE) and change in yellow (Δb) were

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Pentru experimente s-au folosit piei de capră sărate umede, de origine indiană, cântărind aproximativ 1 kilogram/bucată. Acestea au fost transformate în wet blue și piei tăbăcite vegetale. Pieile au fost egalizate la o grosime de 1 mm. Pieile tăbăcite vegetale au fost prelucrate în piei semi-cromate. Procesul post-tăbăcire adoptat este descris pe scurt în continuare. Neutralizarea a fost efectuată la pH 5. Retăbăcirea a fost efectuată cu 8% sintan fenolic, urmată de ungere cu 10% agent de ungere și de fixarea cu acid formic. Pieile au fost apoi stocate peste noapte. A doua zi, pieile au fost întinse și puse la uscat. Procesul tehnologic de mai sus a fost utilizat pentru toate experimentele, variind doar tipul de agent de ungere.

Metode

Îmbătrânirea pielii

Pieile au fost supuse la îmbătrânire accelerată. Aceasta s-a efectuat prin expunerea pieilor la o temperatură de 80°C timp de 24 de ore. Următoarele caracteristici fizico-chimice au fost studiate înainte și după îmbătrânire.

Uleiuri și grăsimi extractibile

Probele pentru analiză au fost tăiate din diferite regiuni ale pieilor cromate și semi-cromate, din regiunea gâtului, a poalelor, din regiunea standard (metoda oficială SLC) și din crupon. Uleiurile și grăsimile extractibile au fost analizate la toate regiunile menționate pentru evaluarea distribuției uleiurilor și grăsimilor pe diverse zone ale pielii. Probele au fost supuse îmbătrânirii accelerate și au fost analizate pentru uleiuri și grăsimi conform metodelor oficiale de analiză IUC-4 [6].

Moliciunea

Moliciunea pielii a fost măsurată cu ajutorul unui aparat digital de testare a moliciunii pielii MSA ST 300. Moliciunea a fost determinată cu ajutorul aparatului de testare conform IUP-36. Valorile au fost determinate pentru a evalua variația moliciunii pielii, înainte și după îmbătrânire.

Măsurarea culorii

Măsurătorile de culoare au fost efectuate utilizând un instrument HDS Milton Roy. Diferența totală de culoare (ΔE), precum și schimbarea în galben (Δb) au

recorded for all the samples before and after ageing.

Microscopy analysis

A Quanta 200 series Scanning Electron Microscope was used for the analysis. Leather samples were gold coated (Edwards E306 Sputter coater device) before SEM analysis. Samples from control and experimental leathers were cut from the official sampling position. SEM analysis was carried out at various magnifications. The cross sectional view of the samples before and after ageing was monitored through the scanning electron microscope to view any changes in the fibre structure of the leather after ageing process.

Tear strength and Grain crack

Samples were cut in the parallel and perpendicular direction and the tear strength of the leathers before and after ageing was assessed in accordance with the IUP-8. Grain crack test indicates the resistance of leather to grain cracking. Samples were tested as per the method IUP-12 before and after ageing for grain crack.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Ageing is a very important process in the life cycle of leather and leather products. The chemicals and auxiliaries used in the process play a vital role in the ageing phenomenon. The influence of different categories of fatliquors, namely vegetable, semi synthetic and synthetic fatliquors has been studied individually on full chrome and semi chrome leathers.

Effect of ageing

Extractable oils and fats

The extractable oils and fats content of vegetable oil-based fatliquor on full chrome leathers are given in Table 1. The portions of leather that have been chosen for analysis are neck, belly, official SLC and butt. Variation is seen in the values of distribution of oils and fats in different portions of the leather crust, as expected.

fost înregistrate pentru toate probele, înainte și după îmbătrânire.

Analiza microscopică

Pentru analiză s-a utilizat un microscop electronic de scanare seria Quanta 200. Mostrele de piele au fost acoperite cu aur (dispozitiv de acoperire prin pulverizare catodică Edwards E306) înainte de analiza SEM. Mostrele din pieile martor și experimentale au fost tăiate din poziția oficială de prelevare a probelor. Analiza SEM a fost efectuată la diferite grade de mărire. Imaginea secțiunii transversale a eșantioanelor înainte și după îmbătrânire a fost monitorizată cu microscopul electronic de scanare pentru a vizualiza orice modificare în structura fibrilară a pielii după procesul de îmbătrânire.

Rezistența la rupere și la crăparea feței

Probele au fost tăiate pe direcție paralelă și perpendiculară a șirei spinării, iar rezistența la rupere a pielii, înainte și după îmbătrânire, a fost evaluată în conformitate cu IUP-8. Testul de crăpare a feței indică rezistența pielii la crăparea feței. Probele au fost testate pentru crăparea feței conform metodei IUP-12, înainte și după îmbătrânire.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Îmbătrânirea este un proces foarte important în ciclul de viață al pielii și al produselor din piele. Produsele chimice și auxiliarii utilizați în acest proces joacă un rol vital în fenomenul de îmbătrânire. Influența diferitelor categorii de agenți de ungere, și anume agenți de ungere vegetali, agenți de ungere semi-sintetici și sintetici, a fost studiată în mod individual pe pieile cromate și semi-cromate.

Efectul de îmbătrânire

Uleiuri și grăsimi extractibile

Uleiurile și grăsimile extractibile conținute în agenții de ungere pe bază de ulei vegetal la pieile cromate sunt prezentate în Tabelul 1. Regiunile pielii alese pentru analiză sunt: regiunea gâtului, a poalelor, regiunea standard oficială SLC și a cruponului. Variația se observă în valorile de distribuție a uleiurilor și grăsimilor pe diferite regiuni ale pielii crust, cum era de așteptat.

Table 1: % Oils and Fats for Vegetable oil base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
 Tabelul 1: Procentul de uleiuri și grăsimi pentru agenții de ungere pe bază de ulei vegetal la pieile cromate și semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Leather portion <i>Regiunea pielii</i>	F/C (%)		S/C (%)	
	C	E	C	E
Neck <i>Gât</i>	7.0	3.4	3.2	2.7
Belly <i>Poale</i>	7.4	3.0	4.0	3.7
SLC	8.1	3.0	4.3	3.3
Butt <i>Crupon</i>	8.2	3.8	4.4	3.9

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
 Valorile substanțelor extractibile în solvenți (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate
 E – aged for 24 hrs; F/C – full chrome; S/C – semi chrome
 E – îmbătrânire timp de 24 de ore; F/C – piele cromată; S/C – piele semi-cromată

It is found that oils and fats are present in higher amount in the butt portion compared to other portions of the leather. Nearly 15% difference is seen in the amount of oils and fats present in the butt and neck portion. The samples were subjected to ageing and then analyzed for oils and fats content. Interesting results have emerged on oils and fats values of the samples fatliquored with vegetable base fatliquor. A drastic change is observed in the oils and fat content after ageing process. More than 55% reduction in oils and fat content determined as solvent extractable substances is observed in the case of leathers treated with vegetable oil-based fatliquor. The oils and fat content of the semi synthetic fatliquor on full chrome leathers before and after ageing is provided in Table 2.

Se constată că uleiurile și grăsimile sunt prezente în cantitate mai mare în regiunea cruponului, comparativ cu alte regiuni ale pielii. Se observă o diferență de aproape 15% a cantității de uleiuri și grăsimi prezente în regiunile de crupon și gât. Probele au fost supuse îmbătrânirii și apoi analizate pentru conținutul de uleiuri și grăsimi. Au apărut rezultate interesante în valorile uleiurilor și grăsimilor la probele unse cu agenți de ungere vegetali. O schimbare drastică se observă în conținutul uleiurilor și grăsimilor după procesul de îmbătrânire. Se observă o reducere mai mare de 55% în conținutul de uleiuri și grăsimi determinat ca substanțe extractibile în solvenți, în cazul pieilor tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal. Conținutul de uleiuri și grăsimi ai agenților de ungere semi-sintetici pe pieile cromate, înainte și după îmbătrânire este prezentat în Tabelul 2.

Table 2: % Oils and Fats for Semi Synthetic base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
 Tabelul 2: Procentul de uleiuri și grăsimi pentru agenții de ungere semi-sintetici la pieile cromate și semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Leather portion <i>Regiunea pielii</i>	F/C (%)		S/C (%)	
	C	E	C	E
Neck <i>Gât</i>	12.5	12.1	5.8	5.9
Belly <i>Poale</i>	12.9	12.2	6.7	6.7
SLC	12.0	10.6	7.6	6.3
Butt <i>Crupon</i>	14.0	12.0	8.9	8.3

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
 Valorile substanțelor extractibile în solvenți (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate
 E – aged for 24 hrs
 E – îmbătrânire timp de 24 de ore

The same trend in the distribution of oils and fats as in vegetable oil base fatliquor was observed for semi synthetic fatliquor also. The oils and fats were present in higher amount in butt portion compared to other portions of the leather. In the case of semi synthetic fatliquor, the variation of oils and fats value before and after ageing was about 15% indicating relatively better stability compared to vegetable oil-based fatliquor.

Table 3 gives the values of oils and fats before and after ageing of leathers processed using synthetic fatliquor. In this case also the higher amount of oils and fats were present in the butt and official SLC portion in comparison to neck portion. After ageing, the amount of oils and fats were found to decrease by about 30%. From the results it is seen that ageing is found to alter the oils and fat content by 15-55% depending on the nature of the fatliquor.

Aceeași tendință în distribuția uleiurilor și a grăsimilor ca în cazul agenților de ungere pe bază de ulei vegetal s-a observat și pentru agenții de ungere semi-sintetici. Uleiurile și grăsimile au fost prezente în cantitate mai mare în regiunea cruponului, comparativ cu alte regiuni ale pielii. În cazul agenților de ungere semi-sintetici, variația valorii uleiurilor și grăsimilor, înainte și după îmbătrânire, a fost de aproximativ 15%, indicând o stabilitate relativ mai bună în comparație cu agenții de ungere pe bază de ulei vegetal.

Tabelul 3 prezintă valorile uleiurilor și grăsimilor, înainte și după îmbătrânirea pieilor prelucrate folosind agenți de ungere sintetici. Și în acest caz, cantitatea mai mare de uleiuri și grăsimi a fost prezentă în regiunea cruponului și în cea oficială SLC, în comparație cu regiunea gâtului. După îmbătrânire, cantitatea de uleiuri și grăsimi a scăzut cu aproximativ 30%. Din rezultate reiese că îmbătrânirea modifică conținutul uleiurilor și grăsimilor cu 15-55%, în funcție de natura agentului de ungere.

Table 3: % Oils and Fats for Synthetic base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 3: Procentul de uleiuri și grăsimi pentru agenții de ungere sintetici la pieile cromate și semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Leather portion <i>Regiunea pielii</i>	F/C (%)		S/C (%)	
	C	E	C	E
Neck <i>Gât</i>	6.6	6.4	2.8	2.3
Belly <i>Poale</i>	7.2	5.8	3.3	2.8
SLC	7.9	5.6	2.6	2.5
Butt <i>Crupon</i>	9.3	6.6	3.7	2.7

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
Valorile substanțelor extractibile în solvent (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate

E – aged for 24 hrs

E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Simultaneously, fatliquor trials were also carried out with the semi chrome leathers. A similar trend was observed in the distribution of oils and fats in the semi chrome leathers as full chrome leathers. The amount of oil and fats is increasing from the neck portion to the butt portion. The butt and official SLC portion contained higher amount of oils and fats compared to the other portions of the leather. The ageing behavior of vegetable oil based fatliquor on semi chrome leathers was found to be different from the full chrome leathers. The values given in the Table 1 indicate that nearly only 20% variation is seen in the amount of oils

În același timp, s-au efectuat experimentări de ungere pe pieile semi-cromate. S-a observat o tendință similară în distribuția uleiurilor și grăsimilor în pielea semi-cromată și pielea cromată. Cantitatea de uleiuri și grăsimi crește de la regiunea gâtului spre crupon. Regiunea cruponului și cea oficială SLC conțin o cantitate mai mare de uleiuri și grăsimi, comparativ cu alte regiuni ale pielii. Comportamentul la îmbătrânire a pieilor semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal s-a dovedit a fi diferit de cel al pieilor cromate. Valorile din Tabelul 1 indică faptul că o variație de doar 20% se observă la cantitatea uleiurilor și grăsimilor la pieile semi-cromate, înainte și după îmbătrânire. O diferență de doar 10-15% se observă la

and fats in the semi chrome leathers before and after ageing. Only about 10-15% difference is seen in extractable oils and fats in semi chrome leathers processed with semi synthetic and synthetic fatliquors before and after ageing. It is observed that the influence of ageing on semi synthetic and synthetic base fatliquor on semi chrome leathers is marginal. Oils and fats values for these two fatliquors are given in Tables 2 and 3.

Color change Studies

Color change normally occurs during ageing process. The oil that contains a higher degree of unsaturation, often results in producing leather with yellowing characteristics. Yellowing was significantly observed on ageing of leather processed with vegetable oil base fatliquor. This may be probably due to the presence of unsaturated oils in vegetable oil based fatliquors. Yellowing factor is measured by assessing (Δb) value for all the samples before and after ageing. Δb value determines the yellowing factor. The values are given in Table 4. Δb value was found to be higher for the vegetable oil base fatliquor after ageing. For the semi chrome leathers (Δb) value was relatively lower. Hence (ΔE) overall color difference was measured before and after ageing. Table 4 shows the total colour difference values of semi chrome crust leathers processed with various fatliquors. A noticeable change is observed in synthetic and semi synthetic fatliquor with the (ΔE) value of 9.3 and 7.0. (ΔE) value was relatively less for leathers treated with vegetable oil-based fatliquor.

uleiurile și grăsimile extractibile din pielea semi-cromată prelucrată cu agenți de ungere semi-sintetici și sintetici înainte și după îmbătrânire. Se observă că influența îmbătrânirii asupra pieilor semi-cromate tratate cu agenți de ungere semi-sintetici și sintetici este marginală. Valorile uleiurilor și ale grăsimilor pentru aceste două tipuri de agenți de ungere sunt prezentate în Tabelele 2 și 3.

Studii privind schimbarea culorii

Schimbarea culorii apare, în mod normal, în timpul procesului de îmbătrânire. Uleiul care conține un grad mai mare de nesaturare, de multe ori are ca rezultat pielea cu caracteristici de îngălbenire. Îngălbenirea a fost observată în mod semnificativ la îmbătrânirea pieilor prelucrate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal. Acest lucru se poate datora prezenței de uleiuri nesaturate în agenții de ungere pe bază de ulei vegetal. Factorul de îngălbenire s-a măsurat prin stabilirea valorii (Δb) pentru toate probele, înainte și după îmbătrânire. Valoarea Δb determină factorul de îngălbenire. Valorile sunt prezentate în Tabelul 4. Valoarea Δb s-a dovedit a fi mai mare pentru agenții de ungere pe bază de ulei vegetal după îmbătrânire. Pentru pieile semi-cromate valoarea (Δb) a fost relativ mai mică. Prin urmare, diferența totală de culoare (ΔE) a fost măsurată înainte și după îmbătrânire. Tabelul 4 indică valorile diferenței totale de culoare la pieile crust semi-cromate prelucrate cu agenți de ungere diferiți. S-a observat o schimbare notabilă la agenții de ungere sintetici și semi-sintetici, a valorii (ΔE) de 9,3 și 7,0. Valoarea (ΔE) a fost relativ mai mică pentru pieile tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal.

Table 4: Reflectance Measurements of Leathers Treated with Fatliquors on Full Chrome and Semi Chrome Leathers

Tabelul 4: Măsurătorile prin reflexie ale pieilor cromate și semi-cromate tratate cu agenți de ungere

Fatliquor Agent de ungere	F/C (Δb)	S/C (ΔE)
Vegetable oil Ulei vegetal	11.75	3.05
Semi synthetic Ulei semi-sintetic	2.72	9.33
Synthetic Ulei sintetic	2.75	7.07

Average of 3 values

Media a trei valori

E – aged for 24 hrs

E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Softness of leather

Retention of softness on ageing is one of the most important parameters required for most end uses. Softness value was measured for all the samples processed with three different fatliquors on full chrome and semi chrome leathers to evaluate the influence of ageing. The values are given in Table 5.

Table 5: Softness Value of the Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 5: Valoarea moliciunii la pieile cromate și semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Fatliquor <i>Agent de ungere</i>	F/C (mm)		S/C (mm)	
	C	E	C	E
Vegetable oil <i>Ulei vegetal</i>	5.3	3.9	5.7	5.4
Semi synthetic <i>Ulei semi-sintetic</i>	6.1	6.0	6.6	6.4
Synthetic <i>Ulei sintetic</i>	6.3	6.2	5.7	5.3

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

In the case of vegetable oil base fatliquors, the softness value was affected by 25% when compared with the samples before ageing. The softness property was not affected by the ageing of leathers processed with the semi synthetic and synthetic based fatliquors. Softness value was not affected significantly by ageing process on semi chrome leathers.

SEM analysis

The scanning electron microscopical examination of the cross section of the leathers before and after ageing was carried out. The SEM pictures were viewed at (x1000). Figure 1 shows the cross sectional view of the leathers processed with vegetable oil and semi synthetic based fatliquors before and after ageing. The SEM picture of full chrome leather treated with vegetable oil based fatliquor shows the oil coated fibers, before ageing showing a considerable change after ageing process. The changes were less in semi synthetic fatliquor treated leathers on ageing.

Moliciunea pielii

Păstrarea moliciunii pe parcursul îmbătrânirii este unul dintre parametrii importanți necesari pentru cele mai multe utilizări finale. Valoarea moliciunii a fost măsurată pentru toate probele prelucrate cu trei agenți de ungere diferiți pe piei cromate și semi-cromate, pentru a evalua influența îmbătrânirii. Valorile sunt prezentate în Tabelul 5.

În cazul agenților de ungere pe bază de ulei vegetal, valoarea moliciunii a fost afectată în procent de 25%, în comparație cu valorile probelor înainte de îmbătrânire. Moliciunea nu a fost afectată de procesul de îmbătrânire a pieilor prelucrate cu agenți de ungere semi-sintetici și sintetici. Valoarea moliciunii nu a fost afectată în mod semnificativ de procesul de îmbătrânire la pieile semi-cromate.

Analiza SEM

S-a efectuat examinarea cu microscopul electronic de scanare a secțiunii transversale a pielii, înainte și după îmbătrânire. Imaginile SEM au fost vizualizate la magnitudine (x 1000). Figura 1 prezintă imaginea transversală a pielii prelucrate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal și agenți de ungere semi-sintetici, înainte și după îmbătrânire. Imaginea SEM a pielii cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal arată că fibrele sunt acoperite cu ulei înainte de îmbătrânire, prezentând o schimbare considerabilă după procesul de îmbătrânire. Au existat mai puține modificări la pieile tratate cu agenți de ungere semi-sintetici, după îmbătrânire.

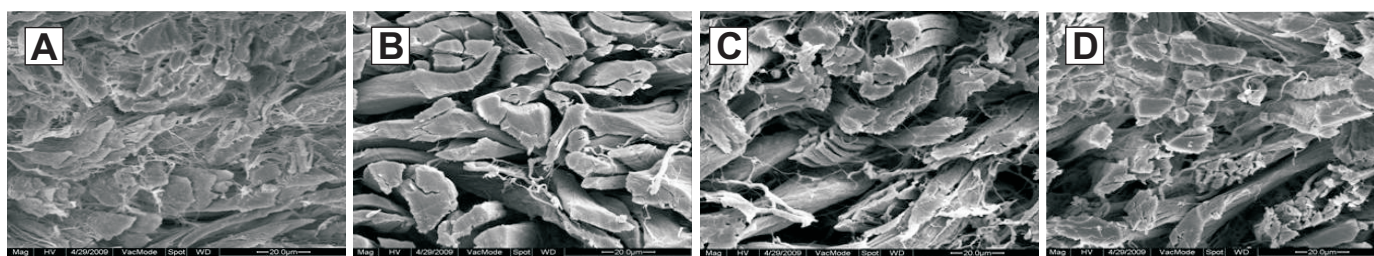


Figure 1. Left: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with vegetable oil base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with semi synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.

Figura 1. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere semi-sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Figure 2 shows the cross sectional view of the vegetable oil and semi synthetic based fatliquors treated on semi chrome crust leathers before and after ageing. No major change was observed in the fibre structure of semi chrome leathers before and after ageing.

Figura 2 prezintă imaginea transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal și agenți de ungere semi-sintetici, înainte și după îmbătrânire. Nici o schimbare majoră nu s-a observat în structura fibrilară a pieilor semi-cromate, înainte și după îmbătrânire.

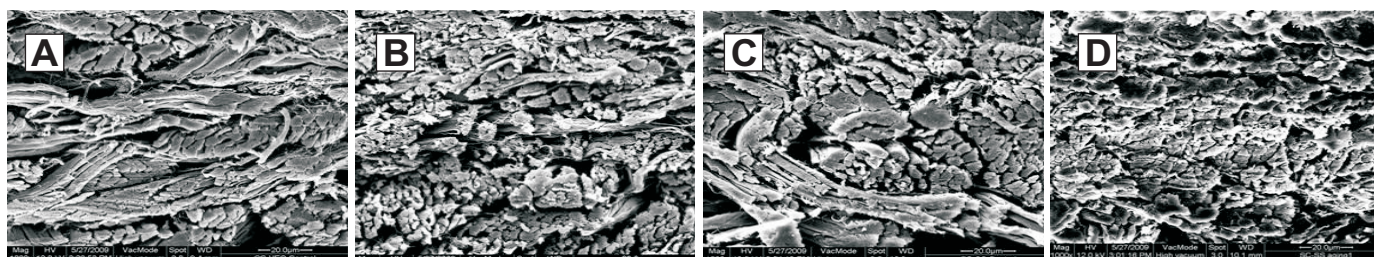


Figure 2. Left: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with vegetable base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with semi synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.

Figura 2. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere semi-sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Figure 3 shows the cross sectional view of the fiber structure of the full chrome and semi chrome leathers treated with synthetic base fatliquor before and after ageing. Less change was observed with synthetic base fatliquor treated leathers after ageing.

Figura 3 arată imaginea transversală a structurii fibrilare a pieilor cromate și semi-cromate tratate cu agenți de ungere sintetici, înainte și după îmbătrânire. S-au observat mai puține schimbări la pieile tratate cu agenți de ungere sintetici după îmbătrânire.

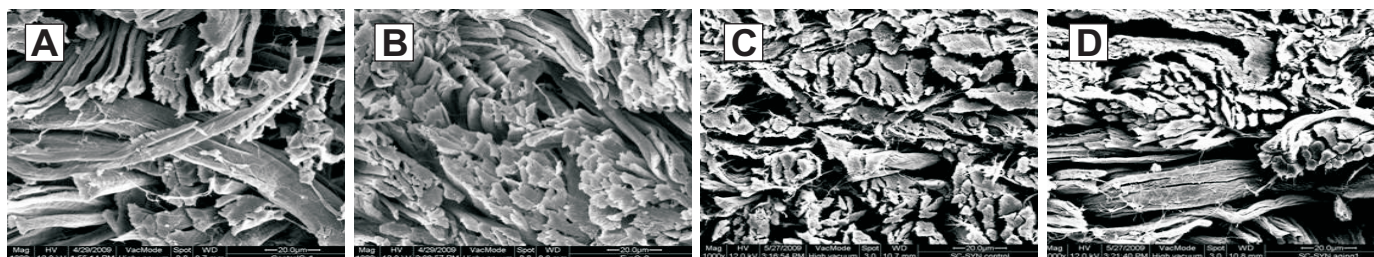


Figure 3. Left: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with synthetic base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.

Figura 3. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere sintetici; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Tear strength and Grain crack strength

The tear strength and grain crack values of full chrome and semi chrome leathers are given in Tables 6, 7 and 8. The tear strength value was found to decrease by 10% and 20% for vegetable oil-based fatliquor treated full chrome and semi chrome leathers after ageing process. No major change is observed in the strength characteristics of the leathers before and after ageing with the semi synthetic and synthetic base fatliquored leathers.

Rezistența la rupere și rezistența la crăparea feței

Valorile rezistenței la rupere și ale rezistenței la crăparea feței la pieile cromate și semi-cromate sunt prezentate în Tabelele 6, 7 și 8. Valoarea rezistenței la rupere a scăzut cu 10% și 20% pentru pieile cromate și semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal, după procesul de îmbătrânire. Nici o schimbare majoră nu se observă la caracteristicile de rezistență ale pieilor tratate cu agenți de ungere sintetici și semi-sintetici înainte și după îmbătrânire.

Table 6: Tear Strength of Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 6: Rezistența la rupere a pieilor cromate și semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Fatliquor <i>Agent de ungere</i>	F/C (N)		S/C (N)	
	C	E	C	E
Vegetable oil <i>Ulei vegetal</i>	37.2	18.5	16.6	32.5
Semi synthetic <i>Ulei semi-sintetic</i>	46.3	20.3	22.0	44.6
Synthetic <i>Ulei sintetic</i>	44.0	17.5	17.0	42.5

Average of 3 values

Media a trei valori

E – aged for 24 hrs

E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Table 7: Grain Crack Strength of Full Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 7: Rezistența la crăparea feței la pieile cromate, înainte și după îmbătrânire

Fatliquor <i>Agent de ungere</i>	Load (Kg)		Distention (mm)	
	<i>Greutate (Kg)</i>		<i>Dilatare (mm)</i>	
	C	E	C	E
Vegetable oil <i>Ulei vegetal</i>	18.0	16.0	8.71	9.16
Semi synthetic <i>Ulei semi-sintetic</i>	18.0	17.3	9.26	9.60
Synthetic <i>Ulei sintetic</i>	13.3	14.6	8.00	7.90

Average of 3 values

Media a trei valori

E – aged for 24 hrs

E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Table 8: Grain Crack Strength of Semi Chrome Leathers before and after Ageing
 Tabelul 8: Rezistența la crăparea feței la pieile semi-cromate, înainte și după îmbătrânire

Fatliquor <i>Agent de ungere</i>	Load (Kg) <i>Greutate (Kg)</i>		Distention (mm) <i>Dilatare (mm)</i>	
	C	E	C	E
Vegetable oil <i>Ulei vegetal</i>	20.0	16.6	8.53	8.50
Semi synthetic <i>Ulei semi-sintetic</i>	20.0	18.0	8.83	8.06
Synthetic <i>Ulei sintetic</i>	12.0	13.3	7.40	7.60

Average of 3 values

Media a trei valori

E – aged for 24 hrs

E – îmbătrânire timp de 24 de ore

CONCLUSION

Leather and leather products undergo many changes during the ageing process from the time of product manufacture to disposal. This period is an important period in the life of the product which determines the usability of the product. Three different types of fatliquor have been studied for their influence on physico-chemical properties of leather on ageing. It has been found that the vegetable oil-based fatliquor has greater influence on ageing characteristics of leather. Properties like content of oils and fats, softness, yellowing, strength characteristics and fibre packing were adversely affected in leathers processed using vegetable oil-based fatliquor on ageing. However, the usage of vegetable oil-based fatliquor in semi chrome process has not affected significantly the leathers on ageing compared to full chrome leathers. Minimal changes were observed in the properties of the leathers processed using semi synthetic and synthetic fatliquors on ageing. The study, although carried out on a few select products, is expected to provide information about behavior of fatliquors on full chrome and semi chrome leathers on ageing to facilitate process design and development.

Acknowledgement

One of the authors, G. Devikavathi, wishes to thank The Council of Scientific Industrial Research for senior

CONCLUZII

Pielea și produsele din piele sunt supuse multor schimbări în timpul procesului de îmbătrânire, de la data fabricației produsului până la eliminarea acestuia. Această perioadă este importantă în viața produsului, determinând gradul de utilizare a produsului. S-au studiat trei tipuri diferite de agenți de ungere cu privire la influența lor asupra proprietăților fizico-chimice ale pielii după îmbătrânire. S-a constatat că agenții de ungere pe bază de ulei vegetal au o influență mai mare asupra caracteristicilor de îmbătrânire ale pielii. Proprietăți cum ar fi conținutul de uleiuri și grăsimi, moliciunea, îngălbenirea, caracteristicile de rezistență și împachetarea fibrelor au fost afectate negativ la pieile prelucrate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal, după îmbătrânire. Cu toate acestea, utilizarea agenților de ungere pe bază de ulei vegetal în procedeul semi-crom nu a afectat în mod semnificativ pieile după îmbătrânire, comparativ cu pieile cromate. S-au observat schimbări minime în proprietățile pieilor prelucrate folosind agenți de ungere semi-sintetici și sintetici după îmbătrânire. Studiul, deși efectuat pe câteva produse, este de așteptat să ofere informații despre comportamentul agenților de ungere asupra pieilor cromate și asupra celor semi-cromate după îmbătrânire, facilitând proiectarea și dezvoltarea procedeelelor de prelucrare.

Mulțumiri

Unul dintre autori, G. Devikavathi, dorește să mulțumească Consiliului de cercetare industrială

research fellowship. The authors wish to thank Dr. A. Rajaram for SEM analysis.

științifică pentru bursa de cercetător principal. Autorii doresc să mulțumească Dr. A. Rajaram pentru analiza SEM.

REFERENCES

1. Hummel, A., Germann, H.P., The correlation between natural and artificial ageing of upholstery leather, *World Leather*, **2003**, 16, 27-30.
2. Palop, R., Fatliquor influence on ageing and chrome VI formation, *Leather*, **2008**, 210, 47-54.
3. Cander, V., Palma, J.J., Eryasa, Y., Reetz, I., The many faces of ageing, *World Leather*, **2002**, 15, 35-42.
4. Palop, R., Parareda, J., Ballus, O., Marsal, A., Leather ageing and hexavalent chromium formation as a function of the fatliquoring agent. Part I: chrome tanned leathers, *JSLTC*, **2008**, 92 (5), 200-204.
5. Puntener, A.; The influence of fatliquors on the lightfastness of dyed leather, *JALCA*, **1996**, 91, 126-131.
6. Society of leather technologist and chemists, Official methods of analysis.