

## NEW ANTIFELTING-ANTISTATIC TREATMENTS OF KERATINOUS SUBSTRATES

### NOI TRATAMENTE DE ANTIIMPÂSLIRE-ANTISTATIZARE A SUPORTURIILOR KERATINICE

Tudorel BALAU MINDRU<sup>1\*</sup>, Viorica DESENLICU<sup>2</sup>, Olga NICULESCU<sup>2</sup>, Melinda PRUNEANU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: tbalau@ch.tuiasi.ro

<sup>2</sup>National Research and Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

#### NEW ANTIFELTING-ANTISTATIC TREATMENTS OF KERATINOUS SUBSTRATES

**ABSTRACT.** This paper presents a study on the antifelting and antistatic characteristics of keratinous substrates of the natural sheep fur, as a result of treatments applied to these materials. SEM imaging, electrostatic charge measurements performed using a FM 300 fieldmeter and the surface resistivity measured using a Keitley 6517A electrometer, obtained for the three experimental variants compared with untreated control sample, show the advantage of using the new treatment, using a mixture with synergistic effect.

**KEY WORDS:** sheep furs, antifelting, antistatization, lubricating, resistivity, electrostatic charge.

#### NOI TRATAMENTE DE ANTIIMPÂSLIRE-ANTISTATIZARE A SUPORTURIILOR KERATINICE

**REZUMAT.** Lucrarea prezintă un studiu asupra caracteristicilor de antiimpâslire și antistatic ale suporturilor keratinice de blănuri naturale de ovine, ca urmare a unor tratamente de antiimpâslire-antistatizare aplicate acestora. Imagistica SEM, măsurările de încărcare electrostatică efectuate cu aparatul de măsurare a câmpului FM 300, cât și cele ale rezistențării de suprafață obținute cu electrometrul Keitley 6517A, pentru cele trei variante experimentale în comparație cu proba martor nefratată, evidențiază avantajul utilizării noului tratament de antiimpâslire-antistatizare, prin utilizarea unui amestec cu efect sinergetic.

**CUVINTE CHEIE:** blănuri de ovine, antiimpâslire, antistatizare, lubrifiere, rezistivitate, încărcare electrostatică.

#### DES NOUVEAUX TRAITEMENTS ANTI-FEUTRAGE ET ANTISTATIQUES DES SUBSTRATS KÉRATINIQUES

**RÉSUMÉ.** L'article présente une étude sur les caractéristiques anti-feutrage et antistatiques des substrats kératiniques des fourrures naturelles de mouton, à la suite des traitements anti-feutrage et antistatiques appliqués sur ces substrats. L'imagerie MEB, les mesures de charge électrostatique effectuées avec le champmètre FM 300 et de résistivité de surface obtenues par l'électromètre Keitley 6517A pour les trois variantes expérimentales par rapport à l'échantillon témoin non traité, montrent l'avantage d'utiliser le nouveau traitement, à l'aide d'un mélange avec l'effet de synergie.

**MOTS CLÉS:** fourrures de mouton, anti-feutrage, antistatique, lubrification, résistivité, charge électrostatique.

## INTRODUCTION

Antifelting-antistatic treatments of natural, artificial and/or synthetic substrates are used as a result of their strong tendency to charge electrostatically (following prolonged contact and friction of fibres and/or hairs against metallic working surfaces of machines during thermal and wet processing).

Such treatments refer in particular to the ability of a composition or mixture to inhibit triboelectric charge of the substrate, not necessarily correlated with electric resistivity or resistance [1, 2].

Antistatization of fur hairs can be done temporarily, but most often, permanent effects are necessary. Temporary antistatization can be done using surfactants able to adsorb on the surface of keratinous structures, by changing their hydrophilicity. The major

## INTRODUCERE

Tratamentele de antiimpâslire-antistatizare ale suporturilor naturale, artificiale și/sau sintetice se folosesc ca urmare a tendinței accentuate de încărcare electrostatică a acestora (în urma contactului prelungit și frecării fibrelor și/sau firelor de suprafetele metalice ale organelor de lucru ale mașinilor în timpul proceselor umido-termice de prelucrare).

Acest tip de tratamente se referă în special la capacitatea unei compozиii sau a unui amestec de a inhiba încărcarea triboelectrică a suportului, nefiind neapărat corelată cu rezistivitatea sau rezistența electrică [1, 2].

Antistatizarea firelor de blană se poate realiza temporar, dar de cele mai multe ori, este necesară instalarea permanentă a acestui efect. Antistatizarea temporară se poate realiza utilizând tensioactivi capabili să se adsorbă la suprafața structurilor keratinice, prin modificarea hidrofiliei acestora. Dezavantajul major al acestei

\*Correspondence to: Tudorel BALAU MINDRU, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: tbalau@ch.tuiasi.ro

disadvantage of this antistatization is the deposition of a high concentration of active species covering the roots, causing an intense foaming during processing, in the settling float, as well as in the floats of subsequent chemical operations. In certain situations, surfactants can be applied by means of pressing operations on the hair of natural furs, starting from aqueous solutions with alcohol (to increase soaking capacity of the layer).

The mechanism of action of antistatic agents can be assigned to their ability to disperse on the material surface, forming a continuous protective and electrically conductive coating.

Increasing the conductivity of materials can be achieved by increasing the electrical and/or ionic conductivity. The best known way to control electrostatic accumulation can be achieved by increasing the adsorption capacity of a mixture. Electrostatic accumulation can be reduced either by changing the humidity, or by using antistatic agents acting as hygroscopic moisturizing agents. In this regard, surfactants from the three known classes (anionic, cationic and/or non-ionogenic) can be used, for example sulphated oils, sulphated fatty acids, sulphated fatty alcohols, sulphated fatty amides, and sulphonated counterparts of the above-mentioned species, quaternary ammonium salts, halogens, methanesulphonate salts [3, 4, 5].

Non-ionic surfactants contain at least a long alkyl chain or a substitute of a fatty acid and a hydrophilic group [6]. Thus, polyethylene glycols and their derivatives are widely used in the textile industry as lubricants, softeners, antistatic agents, conditioning agents [7, 8].

Cationic surfactants based on quaternary ammonium salts with low molecular weight and long alkyl chains settled on keratin surface improve the anti-static behaviour of keratinous materials by increasing the electrical conductivity, by increasing effect duration, and by reducing the charge generation [8, 9].

Durable antistatic properties may be obtained using cationic polysoaps based on quaternary ammonium salts containing halogenated compounds or tertiary amine metal salts and quaternary ammonium, respectively [10, 11, 12, 13], which are easily absorbed by the anionic surface of keratin. The disadvantage of their use is their tendency to form polyelectrolytic

antistatizări constă în depunerea unei concentrații mari a speciilor active la nivelul învelișului pilos, determinând o spumare intensă în cursul prelucrării, atât în flota de depunere, cât și în flotele operațiilor chimice ulterioare. În anumite situații, tensioactivii pot fi însă aplicati prin operații de călcare a învelișului pilos al blănurilor naturale, pornind de la soluții apoase cu adaos de alcool (pentru a spori capacitatea de înmuire a învelișului).

Mecanismul de acțiune al agentilor de antistatizare poate fi pus pe seama abilității lor de a se dispersa pe suprafața materialului, formând astfel un înveliș protector continuu și conductiv din punct de vedere electric.

Creșterea conductivității materialelor se poate realiza prin creșterea conductivității electrice și/sau ionice. Cea mai cunoscută modalitate de control al acumulării electrostatice se poate realiza prin creșterea capacitatii de adsorbție a unui amestec. Acumularea electrostatică poate fi diminuată fie prin modificarea umidității aerului, fie prin utilizarea unor agenți antistatici hidroscopici cu rol de umectanți. În acest sens se pot utiliza tensioactivi din cele trei clase cunoscute (anionici, cationici și/sau neionogeni), ca de exemplu: uleiurile sulfatare, acizi grași sulfatați, alcooli grași sulfatați, amide grase sulfatare, precum și omologii sulfonați ai speciilor amintite, sărurile cuaternare de amoniu, halogenurile, sărurile metanosulfonate [3, 4, 5].

Surfactanții neionici pot conține cel puțin o grupare alchilică lungă sau un substituent al acidului gras și o grupare hidrofilică [6]. Astfel, polietilenglicolii și derivații lor sunt utilizati pe scară largă în industria textilă ca lubrifianti, emolienți, agenți antistatici și agenți de condiționare [7, 8].

Surfactanții cationici pe bază de săruri cuaternare de amoniu cu masă moleculară redusă și cu lanțuri alchilice lungi depozitate pe suprafața keratinelor duc la îmbinătățirea efectului antistatic prin creșterea conductivității electrice, creșterea duratei efectului și reducerea generării de sarcini [8, 9].

Proprietăți antistaticice durabile se pot obține folosind polisăpunuri cationice pe bază de săruri cuaternare de amoniu ce conțin compuși halogenăti sau săruri metalice de amine terțiare, respectiv săruri cuaternare de amoniu [10, 11, 12, 13], care sunt ușor absorbite de suprafața anionică a keratinei. Dezavantajul utilizării lor constă în tendința de formare a unor precipitate de tip complecsi polielectrolitici prin

complex precipitates through interactions with the keratin substrate that occur during washing-cleaning cycles.

Some antistatic mixtures for treatment of organic substrates (wool, skin, cellulose) consist of two aqueous solutions containing anionic and cationic polymers which are adsorbed in two stages, in the first one the anionic polymer is adsorbed on the substrate surface, then in the second phase, after preliminary washing the substrate is treated using the second solution containing the cationic polymer, then the substrate with the electrolyte complex consisting of the two polymers adsorbed on the surface is subjected to drying process, thus becoming insoluble in water and having a prolonged static effect [14, 15].

Antistatic-antifelting mixtures based on glucose and quaternary ammonium salts with ethoxylation products of fatty acids, sulphonated alkanes, alkyl aryl sulphonates, esters of phosphoric acid, alkyl amine oxides, polyoxyalchylene chains with thiosulphate groups and thiosulphuric acid groups may have similar uses [16], however, they have a weaker soaking capacity and a more pronounced foaming trend.

In order to reduce electrostatic charge and to clean fur, there is also an antistatic treatment based on a mixture of an aqueous emulsion with dimethyl polysiloxane and/or dimethyl silicone with ethyl alcohol, distilled water and a sulphonated melamine formaldehyde resin type anionic agent and/or a nonionic detergent based on terpene oil [17, 18, 19].

The disadvantage of using this composition is the relatively high price of substrate treatment formulation due to the silicon component and to an additional time and energy consumption necessary for batching and homogenization of components, to which the carcinogenic effect of anionic surfactants is added.

Other antistatic coatings can be applied preferably in the form of an aqueous solution or dispersion, such as water-soluble volatile solvents, for instance, aliphatic alcohols with 1-4 carbon atoms and acetone to facilitate drying of antistatic layer [20]; however these have the disadvantage of using flammable volatile compounds (alcohols, acetone), with a shorter antistatification time.

Compositions for treatment of wool made of insoluble quaternary ammonium salt and a nonionic surfactant containing at least one long alkyl chain or a

interacțiuni cu suportul keratinic apărute în timpul ciclurilor de spălare-curățare.

Unele amestecuri antistaticice de tratare a suporturilor de natură organică (lână, piele, celuloză) pot fi formate din două soluții apoase ce conțin polimeri anionici și cationici care sunt adsorbiți în două etape, din care în prima fază se adsoarbe la suprafața suportului polimerul anionic, apoi în faza a doua, după o spălare prealabilă, se tratează suportul cu cea de-a doua soluție ce conține polimerul cationic, după care suportul cu complexul electrolitic format din cei doi polimeri adsorbiți pe suprafață este supus procesului de uscare, devenind astfel insolubil în apă și având un efect antistatic prelungit [14, 15].

Utilizări similare pot avea și amestecurile de antistatizare-antiîmpâșire pe bază de glucoză și săruri cuaternare de amoniu cu produși de etoxilare ai acizilor grași, alcani sulfonați, alchil-aryl sulfonați, esteri ai acidului fosforic, alchil-amino oxizi, lanțuri polioxialchilenice cu grupări tiosulfat și grupări ale acidului tiosulfuric [16], care prezintă însă o capacitate de înmuiere mai slabă, la care se adaugă și o tendință de spumare mai accentuată.

În scopul reducerii încărcării electrostatice și al curățirii blănurilor, este de asemenea cunoscut un tratament antistatic pe baza unui amestec format dintr-o emulsie apoasă cu dimetilpolisiloan și/sau dimetilsilicon cu alcool etilic, apă distilată și un agent anionic tip rășină melamino-formaldehidică sulfonată și/sau un detergent neionic pe bază de ulei de terpenă [17, 18, 19].

Dezavantajul utilizării acestei compozиii constă în prețul relativ ridicat al rețetei de tratare a suporturilor datorită componentei siliconice și a unui consum suplimentar de timp și energie necesar dozării și omogenizării componentelor, la care se adaugă efectul carcinogenic al tensioactivilor anionici.

Alte acoperiri antistaticice se pot aplica de preferință sub formă de soluție apoasă sau dispersie, cum ar fi solvenții volatili solubili în apă, ca de exemplu alcoolii alifatici cu 1-4 atomi de carbon și acetonă pentru facilitarea uscării stratului antistatic [20], dar prezintă dezavantajul utilizării de compuși volatili (alcooli, acetonă) inflamabili, cu durată de antistatizare mai mică.

Compozițiile de tratare a lânii, formate dintr-o sare cuaternară de amoniu insolubilă și un surfactant neionic conținând cel puțin un lanț alchilic lung sau un substituent de acid gras și o grupare hidrofilică,

substitute for fatty acid and hydrophilic group requires a stabilizer of the dispersion for treatment and a solvent for the aqueous environment, which increases the cost of formulation [6].

Also, applying a plasma pretreatment (corona treatment) on substrates containing protein (wool, leather, fur) followed by treatment with a mixture based on isocyanates and/or polyisocyanates can improve antifelting-antistatic properties [21], but requires additional time necessary to apply plasma pretreatment and additional costs entailed by the use of plasma production facility.

This paper aimed to achieve an organic mixture with synergistic properties consisting of hexadecyl trimethyl ammonium bromide, polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600, ethoxy isodecanol polyglycol ether and distilled water, with low component batching-mixing time and increased lubrication-antistatization capacity of protein substrate (wool, fur, leather).

Ammonium group of the cationic component provides sufficient polarity and forms strong links with the hydrophobic surface of the epicuticular layer of keratin, along with a good capacity of reducing the friction between wool hairs, as a result of the high capacity of covering fiber surface. For the same reasons, non-ionogenic agents from the polyethylene glycol category (400, 600) have similar behavior, in addition providing corresponding antifriction and antifelting properties [22, 23, 24, 25].

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

All procedures are carried out on samples of sheep furskins, using a Mytron conditioning chamber (air-conditioned room), MLW oven with thermocouple, TRASONICSS T 660/H ultrasonic bath, FM 300 fieldmeter, to determine electrostatic charge, Keitley 6517A electrometer to determine the surface electrical resistivity, VEGA TESCAN scanning electron microscope and the following reagents and chemicals produced by Merck: ethyl alcohol, 98% formic acid, polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600, hexadecyl trimethyl ammonium bromide, ethoxy isodecanol polyglycol ether, distilled water.

necesită un stabilizator al dispersiei de tratare, cât și un solvent pentru mediul apăs, ceea ce suplimentează prețul de cost al recepturii [6].

De asemenea, aplicarea unui pretatament cu plasmă (tratament corona) pe suporturile cu conținut proteic (lână, piele, blană) urmat de o tratare cu un amestec pe bază de izocianăți și/sau poliiocianăți poate îmbunătăți proprietățile de antiîmpâslire-antistatizare [21], dar presupune un timp suplimentar necesar aplicării pretratamentului cu plasmă și costuri suplimentare impuse de utilizarea instalației de producere a plasmei.

În cadrul lucrării s-a urmărit realizarea unui amestec organic cu proprietăți sinergetice format din bromură de hexadecil trimetil amoniu, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, poliglicol eter etoxi izodecanol și apă distilată, cu timp redus de dozare-amestecare a compozițiilor rețetei de tratare a firelor de blană la temperatură redusă de dozare-amestecare a compozițiilor și cu capacitate sporite de lubrificare-antistatizare a suportului proteic (lână, blană, piele).

Gruparea amoniu din compoziția cationică furnizează suficientă polaritate și formează legături puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al keratinei, concomitent cu o bună capacitate de diminuare a frecările dintre firele de lână, ca urmare a capacitații ridicate de acoperire a suprafeței fibrei. Din aceeași considerente și agenții neionogeni din categoria polietilenglicolilor (400, 600) au comportare similară conferind în plus proprietăți de antifrictiune și antiîmpâslire corespunzătoare [22, 23, 24, 25].

## MATERIALE ȘI METODE

### Materiale

Toate experimentele se realizează pe probe de piei ovine cu blană, folosind o incintă de condiționare (cameră de climatizare) tip Mytron, etuvă MLW, cu termocuplu, baie de ultrasonare tip TRASONICSS T 660/H, aparat de măsurare a câmpului tip FM 300, pentru determinarea încărcării electrostatice, electrometrul Keitley 6517A, în vederea determinării rezistivității electrice de suprafață, microscop electronic cu baleaj tip VEGA TESCAN și următorii reactivi chimici produși de firma Merck: alcool etilic, acid formic 98%, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, bromură de hexadecil trimetil amoniu, poliglicol eter etoxi izodecanol, apă distilată.

## Method of Work

### Preliminary Preparation of Treatment Substrate

Sheep fur hairs from previously processed sheep fur are moistened with a solution consisting of 35% ethyl alcohol, 15% formic acid and 50% water, then it is dried, pressed and kept in the oven at 50°C for 2 hours, for conditioning.

### Establishing and Batching Components of Treatment Mixture

Establishing batching mixture components, proportions and working conditions (temperature, concentration, pH, batching time and fur hairs treatment) aimed at obtaining well-covered surfaces with reduced friction between fur hairs, for low electrostatic and surface electric resistivity.

Lubrication-antistatization composition consists of: cationic component at a rate of 1% (mass percent) and two non-ionic components (of which the first one is 15% mass percent and the second 10% mass percent) with high water solubility, batching treatment mixture components being done at a temperature of 20°C, in the following order: nonionic agent 1, nonionic agent 2, cationic agent, adding distilled water to 100% mass percent of the formulation, in an ultrasonic bath (TRASONICSS T 660/H), of 700 W power at a frequency of 35 kHz for 10-15 minutes, at a temperature of 20°C and pH of 4.

### Treatment of Furs with the Obtained Mixture and Performing Electrostatic Charge and Surface Resistivity Measurements

Fur is treated using the antifelting-antistatic mixture, then left to dry, pressed and then left to dry again, followed by drying in the oven at 50°C for 1 hour. The fur thus treated was cut in 15 cm long and 4 cm wide strips, conditioned at 20±5°C, at humidity of 60%, in order to determine electrostatic charge using the FM 300 device, according to ASTM STP 926.

Under the same conditions fur samples are prepared from which 7x7 cm areas are separated, in order to determine the surface electric resistivity using Keitley 6517A electrometer, according to ASTM D-257.

Coverage of fur hairs using lubricant-antistatization composition is assessed by microscope images offered by VEGA TESCAN scanning electronic microscope (Figures 1-4).

## Mod de lucru

### Pregătirea preliminară a suportului de tratare

Firele de blană de ovine provenite din blană de ovine procesată anterior sunt umectate cu o soluție formată din 35% alcool etilic, 15% acid formic și 50% apă, după care se zvântă și se calcă în vederea uscării și apoi se țin în etuvă la 50°C, timp de 2 ore, pentru condiționare.

### Stabilirea și dozarea componenților amestecului de tratare

Stabilirea componenților amestecului de dozare, a proporțiilor și a condițiilor de lucru (temperatură, concentrație, pH, timp de dozare și tratare a firelor de blană) a urmărit obținerea unor suprafețe bine acoperite, cu frecare redusă între firele de blană, pentru o încărcare electrostatică și rezistivitate electrică de suprafață reduse.

Compoziția de lubrifiere-antistatizare este formată din: componenta cationică în proporție de 1% (procente masice) și două componente neionice (din care una de 15% procente masice și cea de-a doua de 10% procente masice) cu solubilitate ridicată în apă, dozarea componentelor amestecului de tratare făcându-se la temperatură de 20°C, în ordinea: agent neionic 1, agent neionic 2, agent cationic, completare cu apă distilată până la 100% procente masice ale rețetei, într-o baie de ultrasonare (Tip TRASONICSS T 660/H), cu puterea de lucru de 700 W, la o frecvență de lucru de 35 KHz, timp de 10-15 minute, la o temperatură de 20°C, și la pH 4.

### Tratarea blănurilor cu amestecul obținut și efectuarea măsurătorilor privind încărcarea electrostatică și rezistivitatea de suprafață

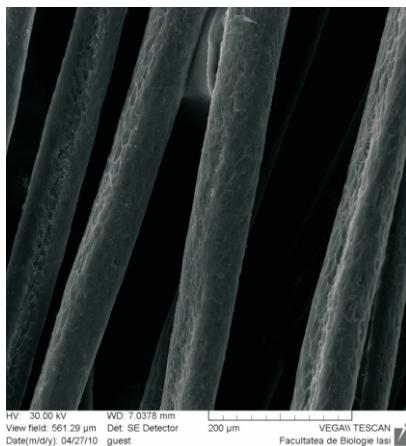
În continuare se tratează blana cu amestecul de antiîmpâslire-antistatizare, după care se lasă să se zvânte, se calcă din nou și se lasă din nou la zvântat, urmând o uscare în etuvă la 50°C, timp de 1 oră. Din blana astfel tratată s-au decupat fâșii de 15 cm lungime și 4 cm lățime, condiționate la 20±5°C, la o umiditate de 60%, în vederea determinării încărcării electrostatice, pe aparatul FM 300, conform ASTM STP 926.

Se pregătesc apoi în aceleași condiții mostre de blană din care se separă zone cu dimensiunile de 7x7 cm, în vederea determinării rezistivității electrice de suprafață, pe electrometrul Keitley 6517A, conform ASTM D-257.

Gradul de acoperire a firelor de blană cu compozitia de lubrifiere-antistatizare se apreciază prin imaginile oferite de microscopul electronic cu baleaj tip VEGA TESCAN (Figurile 1-4).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Surface treatments with the lubricant-antistatization composition present an optimal coverage associated with a good lubrication capacity (antifelting) compared with fur hairs treated with anionic antistatic agent, and compared with untreated fur hairs respectively, as illustrated in Figures 1-4.

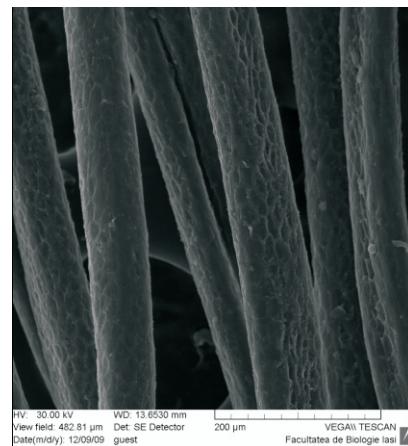


**Figure 1.** Fur hair treated with  $P_1$  antifelting-antistatization mixture

**Figura 1.** Fir de blană tratat cu amestec antiîmpâslire-antistatizare  $P_1$

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Tratamentele de suprafață cu compozitia de lubrifiere-antistatizare prezintă un grad optim de acoperire asociată cu o capacitate bună de lubrifiere (antiîmpâslire) comparativ cu firele de blană tratate cu antistatizantul anionic, respectiv comparativ cu firele de blană netratate, așa cum se observă în Figurile 1-4.



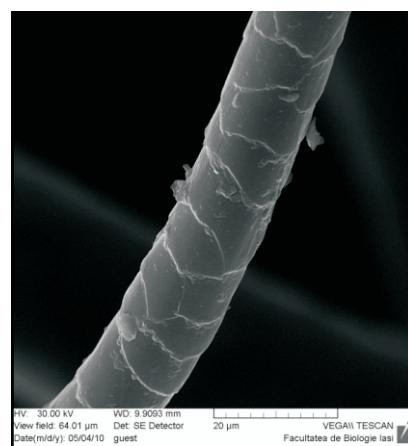
**Figure 2.** Fur hair treated with  $P_{1a}$  antifelting-antistatization mixture

**Figura 2.** Fir de blană tratat cu amestec antiîmpâslire-antistatizare  $P_{1a}$



**Figure 3.** Fur hair treated with anionic antistatization mixture (experimental variant  $P_2$ )

**Figura 3.** Fir de blană tratat cu amestec de antistatizare anionic (varianta experimentală  $P_2$ )



**Figure 4.** Untreated fur hair N

**Figura 4.** Fir de blană netratat N

For comparative analyses, we have prepared a series of fur samples, treated with lubricant-antistatization composition,  $P_{1a}$ , according to the above-presented procedure, another mixture with nonionic antistatic agent based on polyethylene glycol 400 ( $P_1$ ), an anionic mixture,  $P_2$ , and an untreated series of samples, N, as control samples.

Nonionic antistatic agent based on polyethylene glycol was prepared by adding 20% mass percent of the non-ionogenic component in distilled water at a temperature of 25°C, followed by moistening, pressing and drying the preconditioned keratinous substrate (sheep fur) for antifelting and antistatization.

In the case of sulphonated melamine formaldehyde resin type anionic agent, the preparation of samples for the determination of electrostatic charge consisted of fur treatment with a moistening solution comprising: 35% ethyl alcohol, 65% distilled water, followed by drying the sample at 50°C for 2 hours, followed by pressing.

From examination of samples it can be noticed that by treating them with the lubricant-antistatic composition,  $P_{1a}$ , low electrostatic charge values are recorded, coupled with synergistic effects, due to multiple possibilities for interaction between free reactive groups of protein substrate (OH, COOH, CH, NH<sub>2</sub>) and functional groups of treatment agents, cationic, nonionic, sulphonated melamine formaldehyde, correlated with a corresponding pH value and an increased mobility of charges accumulated on the surface of wool hairs, coupled with good lubrication capacity. Also, polarity and size of electrostatic charge are dependent on the pH value. Thus the increase of positive charges given by amino groups, upon treatment of furs at acid pH, leads to an increase in affinity of keratin electrons, accompanied by an improvement in their mobility, coupled with reversal of charging the substrate with negative charges, knowing that the collagen substrate (skin) as well as fur (keratinous protein substrate) may change their electric charge depending on the pH variation.

In terms of relative humidity, its decrease leads to reabsorption of hygroscopic species on the surface of keratin and then the phenomenon of charge transportation, facilitated by treatment agents, becomes ionic, when there is also a rapid decrease in electrostatic charge.

Pentru efectuarea unor analize comparative, s-a pregătit o serie de mostre de blană, tratate cu compoziția de lubrificare-antistatizare  $P_{1a}$ , conform procedurii prezentate anterior, un alt amestec cu antistatizant neionic pe bază de polietilenglicol 400 ( $P_1$ ), un amestec anionic,  $P_2$  și o serie de mostre nefiltrate N, ca probe mărtor.

Antistatizantul neionic pe bază de polietilenglicol s-a pregătit prin adăugarea a 20% procente masice ale componentei neionogene în apă distilată la temperatura de 25°C, urmat apoi de umectarea, călcarea și uscarea suportului keratinic (blana de oaie) condiționat în prealabil, pentru antiîmpâșlire și antistatizare.

În cazul antistatizantului anionic tip rășină melamino-formaldehidică sulfonată, pregătirea probelor în vederea determinărilor de încărcare electrostatică a constat din tratarea firelor de blană cu o soluție de umezire formată din: 35% alcool etilic, 65% apă distilată, urmând apoi zvântarea probei, uscarea acesteia la 50°C, timp de 2 ore, urmată de călcare.

Din examinarea probelor se observă că prin tratarea lor cu compoziția de lubrificare-antistatizare  $P_{1a}$ , se înregistrează valori reduse ale încărcării electrostatice, corelate cu efecte de tip sinergetic, datorită posibilităților de interacțiune multiple între grupările reactive libere ale suportului proteic (OH, COOH, CH, NH<sub>2</sub>) și grupele funcționale ale agenților de tratare, cationici, neionici, melamino-formaldehidici sulfonați, corelate cu o valoare corespunzătoare a pH-ului și o mobilitate mare a sarcinilor acumulate la suprafața firelor de lână, corelate cu o capacitate bună de lubrificare. De asemenea, polaritatea și mărimea încărcării electrostatice sunt dependente de valoarea pH-ului. Astfel, creșterea numărului de sarcini cu încărcare pozitivă dată de grupele aminice, la tratarea blănurilor la pH acid, duce la creșterea afinității electronilor keratinei, însotită de o îmbunătățire a mobilității lor, corelată cu inversarea încărcării suportului cu sarcini negative, știut fiind faptul că suportul colagenic (pielea), dar și blana (suportul proteic keratinic) își pot modifica încărcarea electrică la variația de pH.

În ceea ce privește umiditatea relativă, scăderea acesteia conduce la o reabsorbție a speciilor hidroscopice la suprafața keratinei și atunci fenomenul de transport al sarcinilor, intermediat de agenții de tratare, devine de tip ionic, când se produce și o scădere rapidă a încărcării electrostatice.

Using non-ionic agents (polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600) and cationic agents to make treatment products with combined antifelting-antistatic effect leads to an increase in density of ionic species.

Further addition of quaternary ammonium salts can lead to additional cationisation of the substrate (fur and/or skin). Basically, a cationic reactant adsorption occurs on the skin and fur surface, therefore a positive charging. Quaternary ammonium salt (hexadecyl trimethyl ammonium bromide) is retained and adsorbed on the keratinous fiber surface, due to hydrophobic and Coulomb interactions, as a result of possible reactions between groups SH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> of keratin and salt-free CH<sub>3</sub> groups.

Concerning polyethylene glycol 400 and polyethylene glycol 600, the two interact both with the keratinous substrate and with cationic and non-ionogenic agents respectively, by formation of hydrogen bridges and van der Waals physical links, enhancing the lubrication capacity and electrostatic discharge.

The data presented in Tables 1 and 2 show low values of electrostatic charges and surface resistivity of the lubricant-antistatic composition (P<sub>1</sub> and P<sub>1a</sub>), compared with untreated samples (N) and with samples treated using an antistatization solution based on sulphonated melamine formaldehyde resin (P<sub>2</sub>).

P<sub>2</sub> anionic product, sulphonated melamine resin, has a linear structure of its macromolecular oligomer construction, which enables it to adopt a particular conformation in aqueous solution, favourable to the interaction both with the microstructure of fur dermis and the keratinous structure of wool hairs, providing the desired antistatic effect, as confirmed by the significantly reduced values of electrostatic charge capacity shown in Table 1 and Table 2 compared with the untreated sample, but is still higher than the lubricant-antistatic composition P<sub>1</sub> and P<sub>1a</sub>, containing polyethylene glycol 400 and polyethylene glycol 600. In addition, the existence of additional components from the category of quaternary ammonium salts and ethoxy isodecanol polyglycol ether (another non-ionogen) in the composition of P<sub>1a</sub> mixture provides a pronounced synergism found in significantly lower values of electrostatic charge and surface resistivity, presented in Tables 1 and 2.

Utilizarea agentilor neionici (polietilenglicol 400, polietilenglicol 600), respectiv cationici pentru realizarea produselor de tratare cu efect combinat de antiîmpâșuire-antistatizare, conduce la o mărire a densității speciilor ionice.

Adaosul suplimentar al sărurilor cuaternare de amoniu poate conduce la o cationizare suplimentară a suportului (blană și/sau piele). Practic se produce o adsorbție a reactantului cationic la suprafața pielii, respectiv a blănii, deci o încărcare cu sarcini pozitive. Sarea cuaternară de amoniu (bromura de hexadeciltrimetil amoniu) este reținută și adsorbită pe suprafața fibrelor keratinice datorită interacțiunilor de tip hidrofob și Coulombian, ca urmare a unor posibile reacții între grupările SH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> ale keratinei și grupările CH<sub>3</sub> libere din sare.

În ceea ce privește polietilenglicol 400, respectiv polietilenglicol 600, cei doi interacționează atât cu suportul keratinic, cât și cu agentii cationici, respectiv neionogeni, prin formare de punți de hidrogen, respectiv de legături fizice de tip van der Waals, sporind atât capacitatea de lubrificare, cât și cea de descărcare electrostatică.

Datele prezentate în Tabelele 1 și 2 arată valori reduse ale încărcării electrostatice și ale rezistivității de suprafață a compoziției de lubrificare-antistatizare (P<sub>1</sub> și P<sub>1a</sub>), comparativ cu mostrele netratate (N), respectiv tratate cu o soluție de antistatizare pe bază de răsină melamino-formaldehidică sulfonată (P<sub>2</sub>).

Produsul anionic P<sub>2</sub>, de tip răsină melaminică sulfonată, prezintă o structură liniară a edificiului său macromolecular oligomer, fapt care îi permite adoptarea unei conformații particulare în soluție apoasă, favorabilă interacției atât cu microstructura dermei blănurilor, cât și cu structura keratinică a firului de lână, conferind astfel efectul antistatic dorit, aspect confirmat și de valorile sensibil reduse ale capacitații de încărcare electrostatică prezentate în Tabelul 1 și în Tabelul 2 comparativ cu proba netratată, dar mai mari totuși comparativ cu compoziția de lubrificare-antistatizare P<sub>1</sub> și P<sub>1a</sub>, ce conțin polietilenglicol 400 și polietilenglicol 600. În plus, existența în compoziția amestecului P<sub>1a</sub> a unor componente suplimentare din categoria sărurilor cuaternare de amoniu, precum și a unui etoxi izodecanol poliglicol eter (un alt neionogen) conferă un sinergism pronunțat regăsit în valorile sensibil mai reduse ale încărcării electrostatice și ale rezistivității de suprafață, așa cum sunt ele prezentate în Tabelele 1 și 2.

Table 1: Electrostatic charge of samples treated with the antifelting-antistatization composition ( $P_1$ ), sample treated with anionic antistatic agent ( $P_2$ ) and N untreated sample (control)

Tabelul 1: Valoarea încărcării electrostatice pentru probele tratate cu compoziție de antiîmpâslire-antistatizare ( $P_1$ ), proba tratată cu antistatizant anionic ( $P_2$ ) și proba neatrata N (marter)

Sample Proba	Electrostatic charging [KV/m] Încărcarea electrostatică [KV/m]				Sample N (control) Proba N (marter)	
	$P_2$					
	With acid treatment Cu tratament acid ( $P_2+AF+ROH$ )		Without acid treatment Fără tratament acid ( $P_2+H_2O$ )			
	1:1	1:2	1:3	1:5		
$P_1$ 0.190, scale/scala 0.3k	0.4 scale/scala 1k	0.57 scale/scala 1k	0.245 scale/scala 0.3k	0.3 scale/scala 0.3k	0.85 scale/scala 3k	
$P_1$ 0.192, scale/scala 0.3k	0.41 scale/scala 1k	0.58 scale/scala 1k	0.247 scale/scala 0.3k	0.32 scale/scala 0.3k	0.87 scale/scala 3k	
$P_1$ 0.191, scale/scala 0.3k	0.4 scale/scala 1k	0.57 scale/scala 1k	0.245 scale/scala 0.3k	0.3 scale/scala 0.3k	0.85 scale/scala 3k	
$P_1$ 0.190, scale/scala 0.3k	0.43 scale/scala 1k	0.57 scale/scala 1k	0.243 scale/scala 0.3k	0.35 scale/scala 0.3k	0.86 scale/scala 3k	
$P_1$ 0.193, scale/scala 0.3k	0.4 scale/scala 1k	0.57 scale/scala 1k	0.245 scale/scala 0.3k	0.3 scale/scala 0.3k	0.85 scale/scala 3k	
$P_1$ mean/mediu 0.190, scale/scala 0.3k	Mean/mediu, scale/scala 1k, 0.408	Mean/mediu, scale/scala 1k, 0.572	Mean/mediu, scale/scala 0.3k 0.245	Mean/mediu, scale/scala 0.3k 0.314	N mean/mediu, scale/scala 3k, 0.856	
$P_{1a}$ 0.150, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	
$P_{1a}$ 0.145, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	
$P_{1a}$ 0.150, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	
$P_{1a}$ 0.148, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	
$P_{1a}$ 0.150, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	
$P_{1a}$ mean/mediu 0.149, scale/scala 0.3k	-	-	-	-	-	

Note:  $P_1$  – composition with polyglycol 400,  $P_{1a}$  – composition with polyglycol 600, AF – formic acid, ROH – alcohol, N – without prior treatment (control),  $P_2$  – anionic sulphonate mixture.

Notă:  $P_1$  – compozitie cu poliglicol 400,  $P_{1a}$  – compozitie cu poliglicol 600, AF – acid formic, ROH – alcool, N – fără tratament anterior (marter),  $P_2$  – amestec sulfonat anionic.

Table 2: Surface electric resistivity values of fur hairs  
treated with antifelting-antistatic composition compared with fur hairs  
treated with anionic antistatic agent and with untreated fur hairs respectively  
Tabelul 2: Valorile rezistivității electrice de suprafață a firelor de blană  
tratate cu compoziția de antiîmpâșlire-antistatizare comparativ cu firele de blană  
tratate cu antistatizant anionic, respectiv cu fire de blană netratate

$P_1$	Surface resistivity <i>Rezistivitatea de suprafață</i> [ $\Omega/m^2$ ]		Sample N (control) <i>Proba N (mărtor)</i>
	$P_{1a}$	$P_2$	
$5.49 \cdot 10^8$	$5.39 \cdot 10^8$	$2.22 \cdot 10^9$	$4.60 \cdot 10^{11}$
$5.45 \cdot 10^8$	$5.35 \cdot 10^8$	$2.24 \cdot 10^9$	$4.55 \cdot 10^{11}$
$5.49 \cdot 10^8$	$5.37 \cdot 10^8$	$2.22 \cdot 10^9$	$4.62 \cdot 10^{11}$
$5.52 \cdot 10^8$	$5.39 \cdot 10^8$	$2.25 \cdot 10^9$	$4.60 \cdot 10^{11}$
$5.49 \cdot 10^8$	$5.40 \cdot 10^8$	$2.20 \cdot 10^9$	$4.60 \cdot 10^{11}$
$P_1 \text{ mean/mediu} = 5.49 \cdot 10^8$		$P_{1a} \text{ mean/mediu} = 5.38 \cdot 10^8$	$P_2 \text{ mean/mediu} = 2.23 \cdot 10^9$
			$N \text{ mean/mediu} = 4.59 \cdot 10^{11}$

## CONCLUSIONS

By applying antifelting-antistatic treatment on keratinous substrates (natural furs), the following were noticed:

- A short batching-mixing time of treatment formulation components using an ultrasonic bath with 700 W power and working frequency of 35 kHz.
- Obtaining a synergistic antifelting-antistatic effect using non-ionogenic agents from the polyethylene glycol class (polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600) and ethoxy isodecanol polyglycol ether, in combination with cationic agents from the quaternary ammonium salts category such as hexadecyl trimethyl ammonium bromide.
- Obtaining a permanent lubrication-antistatization effect due to polarization and strong links with the hydrophobic surface of the epicuticular layer of keratin in the presence of the cationic agent coupled with the increase of surface conductivity (surface resistivity) due to the presence of ethoxy groups, of the ethoxy isodecanol polyglycol ether type of non-ionogenic agent used to prepare the product (surface conductivity

## CONCLUZII

Prin aplicarea tratamentului de antiîmpâșlire-antistatizare pe suporturile cu conținut keratinic (blănuri naturale) s-au putut observa următoarele:

- O durată redusă de dozare-amestecare a componentelor rețetei de tratare prin utilizarea unei băi de ultrasonare cu puterea de lucru de 700 W și frecvența de lucru de 35 KHz.
- Obținerea unui efect sinergetic de antiîmpâșlire-antistatizare prin folosirea agenților neionogeni din clasa polietilenglicolilor (polietilenglicol 400, polietilenglicol 600) și a neionogenilor de tip poliglicol eter etoxi izodecanol, în combinație cu agenți cationici din categoria săruri cuaternare de amoniu tip bromură de hexadecil-trimetil amoniu.
- Obținerea unui efect permanent de lubrificare-antistatizare datorită polarizării și legăturilor puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al keratinei în prezența agentului cationic corelate cu creșterea conductivității de suprafață (rezistivității de suprafață) datorită prezenței grupelor etoxi, ale agentului neionogen de tip izodecanol etoxi-poliglicol eter, folosit la prepararea produsului (conductivitatea

increases with increasing ethoxylation).

- Large protein substrate coverage of (fur hairs), which provides optimum lubrication, and therefore, high antifelting effect correlated with increased antistatic effect.
- Low foaming tendency of lubrication-antistatic composition.

#### Acknowledgments

The study was conducted in the project E ! 3905/FURFELT, contract 270E/2008, Innovation Programme, Module 5.

de suprafață crește odată cu creșterea gradului de etoxilare).

- Capacitate mare de acoperire a suportului proteic (firelor de blană), care asigură o lubrifiere optimă, deci un efect antiîmpâslire ridicat corelat cu un efect mărit de antistatizare.
- Tendință redusă de spumare a compoziției de lubrifiere-antistatizare.

#### Mențiune

Studiul a fost realizat în cadrul proiectului E ! 3905/FURFELT, contract 270E/2008, Programul Inovare, Modulul 5.

## REFERENCES

1. Electrostatic Discharge Association, ESD Association Advisory for Electrostatic Discharge Terminology, ESEADV-**1994**, Rome, New York.
2. Tarlea, M.M., Grigore, C., Bojin, D., Duruian, M., "Equipment and Process for Bovine Leather Finishing in an Electrostatic Field", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 2.
3. Palmgren, C.M., U.S. Patent No. 6395149/**28.05.2002**.
4. Horvath, T., Berta, I., Static Elimination: Electrostatic Application and Electrostatic Application Series, Research Studies Press, Letchworth, England, **1982**, 24-26.
5. Baran, J.R., Jr., Fansler, D.D., European Patent WO **20.03.2008**/033988 A1.
6. Mckinnon, A.J., Vivian, A.J., Rankin, D.A., U.S. Patent No. 4671884/**9.06.1987**.
7. La Rosa, M., Uhlherr, A., Schiesser, C.H., Moody, K., Bohun, R., Drummond, C.J., *Langmuir*, 20(4), **2004**, 1375-1385.
8. Lunn, A.C., Evans, R.E., "The electrostatic properties of Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, **1977**, 549.
9. Rath, H., Lehrbuch der Textilchemie, 3<sup>rd</sup> Edition, **1972**, 340.
10. European Patent Application - 88300118.2, A 61 K 7/06, **8.01.1988**.
11. Clairol Inc., New York, U.S. Patent No. 4818245/**4.04.1989**.
12. Jachowicz, J., Wis-Surel, G., Wolfram, S., Directional Triboelectric Effect in Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, 54 (7), **1984**, 492.
13. De Boos, A.G., Finnimore, E.D., "The Determination of Ionic Surfactants on Wool", *Tens. Deterg.*, 19, **1982**, 262.
14. U.S. Patent No. 0011150 A1/**2.02.2006**.
15. Gaidau, C., Miu, L., Bratulescu, V., Schiopu, D., Dinu, O., Making and Testing Leather and Furs Intended for Medical Use, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2005**, 5, 3.
16. Lewis, D.M., U.S. Patent No. 3968146/**6.07.1976**.
17. Bitlisli, B.O., Karavana, H.A., Basaran, B., Isik, N.O., The Effects of Different Tanning Agents on some Properties of Medical Sheepskins, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3.
18. Kaufman, B., U.S. Patent No. 3986830/**19.10.1976**.
19. Dupre, F.C. et al., U.S. Patent No. 6369171/**9.04.2002**.
20. Dollinger, G. et al., U.S. Patent No. 3954633/**4.05.1976**.
21. Jansen, B., U.S. Patent No. 0244591 A1/**3.11.2005**.
22. D'Aquino, A., D'Elia, G., Naviglio, B., Seggiani, M., Tomaselli, M., Vitolo, S., "Synthetic Organic Tannage Based on Melamine Resin and THPS Development of a Semi-industrial Scale Process for High-Quality Bovine Upper Leather",

- J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, 87 (5), **2003**, 189-197.
23. Kaya, I., Yildirim, M., "Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties", *Synth. Met.*, 159, **2009**, 1572-1582.
24. Voigt, B., McQueen, D.H., Peliskova, M., Rozhkova, N., "Electrical and Mechanical Properties of Melamine-Formaldehyde-Based Laminates with Shungite Filler, Published Online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))", *Polym. Compos.*, **2005**, 552-562.
25. Deselnicu, V., Arca, E., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., "Alternative Process for Tanning Leather", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4.