

EFFECTS OF STRESS STATE WHILE DRIED ON LEATHER MECHANICAL PROPERTIES

INFLUENȚA TENSIUNII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE PIELII ÎN STARE USCATĂ

Wei TIAN¹, Jing DU¹, Keyong TANG^{1*}, Fang WANG¹, Kang ZHAO¹, Mădălina ALBU²

¹College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Henan 450001, P. R. China, keyongtangzhu@yahoo.com

²INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, Collagen Department, 93 Ion Minulescu Str., 031215, Bucharest, Romania

EFFECTS OF STRESS STATE WHILE DRIED ON LEATHER MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT. After being chrome tanned, the wet blue was retanned, neutralized, and fatliquored with Coripol MK to get different leather samples. Under the condition of ambient drying and vacuum drying, different forces were applied on above leather samples to provide different stress states, i.e., uniaxial stress state and biaxial stress state. The effect of different stress while dried on leather mechanical properties was investigated. Combined with the SEM results of grain and cross section, the change patterns were discussed. They indicate that after drying with stretching, the tensile strength and the stiffness of the samples are increased while the elongation at break is decreased. Compared with the sample being biaxial stress processed, the sample with a uniaxial stress process is higher in tensile strength and lower in elongation at break. After being dried and stretched, the grain smoothness of the sample becomes better. Uniaxial stretching increases the orientation degree of the collagen fiber in the sample, while biaxial stretching may separate the collagen fiber bundles. On the basis of the work, a simplified fiber structure model during stretching was proposed.

KEY WORDS: stress state; leather; mechanical property; tensile strength; elongation at break; fiber orientation

INFLUENȚA TENSIUNII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE PIELII ÎN STARE USCATĂ

REZUMAT. După tăbăcirea în crom, pielele wet blue au fost retăbăcite, neutralizate și uscate cu Coripol MK pentru a obține diferite probe de piele. În condiții de uscare la temperatură camerei și uscare în vid, s-au aplicat diferite forțe pe suprafața probelor de piele pentru a cauza diferențe de tensiuni, de exemplu, tensiunea uniaxială și cea biaxială. S-a investigat influența diferențelor tensiuni în condiții de uscare asupra proprietăților mecanice ale pielii. În combinație cu rezultatele SEM ale suprafeței pielii și secțiunii transversale, s-au discutat tipurile de schimbare. Acestea indică faptul că după uscare și întindere, rezistența la rupere și rigiditatea probelor cresc, în timp ce alungirea la rupere scade. Comparativ cu proba supusă întinderii biaxiale, proba solicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai mare și o alungire la rupere mai mică. După uscare și întindere, netezimea feței probei de piele se îmbunătățește. Întinderea uniaxială crește gradul de orientare a fibrelor de colagen, în timp ce întinderea biaxială poate separa fasciculele de fibre de colagen. Pe baza experimentelor, s-a propus un model simplificat de structură a fibrelor în timpul întinderii.

CUVINTE CHEIE: tensiune, piele, proprietăți mecanice, rezistență la rupere, alungire la rupere, orientarea fibrelor

L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU CUIR SEC

RÉSUMÉ. Après le tannage au chrome, les peaux bleues humides ont été retannées, neutralisées et graissées de Coripol MK pour obtenir de différents échantillons de cuir. Dans les conditions de séchage à la température ambiante et séchage sous vide, on a appliquée de différentes forces à la surface de l'échantillon de cuir pour provoquer des pressions différentes, par exemple, la pression uniaxiale et la pression biaxiale. On a étudié l'influence de diverses conditions de pression sur les propriétés mécaniques du cuir sec. Les modèles de changement ont été discutés en combinaison avec les résultats MEB de la surface et du coup transversale du cuir. Cela indique que, après séchage et étirage, la résistance à la traction et la rigidité des échantillons augmentent, tandis que l'allongement à la rupture diminue. L'échantillon soumis à la pression uniaxiale a une résistance à la traction plus élevée et un allongement à la rupture inférieur par rapport à l'échantillon soumis à la pression biaxiale. Après avoir été séché et étiré, la souplesse du grain de l'échantillon de cuir améliore. L'étirage uniaxial augmente le degré de l'orientation des fibres de collagène, tandis que l'étirage biaxial peut séparer les faisceaux de fibres de collagène. À partir des expériences, on a proposé un modèle simplifié de la structure des fibres pendant l'étirage.

MOTS CLÉS: pression, cuir, propriétés mécaniques, résistance à la traction, allongement à la rupture, orientation des fibres

INTRODUCTION

In leather making, skins and leathers usually endure different kinds of forces, which not only determines some important properties of the resultant leathers, such as tensile strength, elongation, elasticity, and softness, but also affects the use performance of leather and leather goods. It is of great importance and

INTRODUCERE

În procesul de fabricare a pielii, pielea este supusă de obicei diferențelor tipuri de forțe, care determină nu numai proprietăți importante ale pieilor finite, cum ar fi rezistența la rupere, alungirea, elasticitatea și moliciunea, dar afectează și performanța de utilizare a pielii și articolelor din piele. Studiul reacției pielii la

* Correspondence to: Keyong TANG, College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Henan 450001, P. R. China, email: keyongtangzhu@yahoo.com

significance to study the response of leather to the different forces in theory, to know the mechanism and laws of response for further understanding the structure and properties of leathers, and for the optimization of leather making techniques [1-4].

As a kind of material, the mechanical properties of leathers are very important for application [5]. Drying is one of the key operations in leather manufacturing. The final style, elasticity and texture are formed while being dried. Different drying methods will result in finished leathers with different performances, especially mechanical properties. Tension in the drying process can greatly affect the rigidity and area yield of leathers. Biaxial stretching might affect the strength and seldom affect the fracture energy. The tensile strength increases with increasing the apparent density, while decreases with increasing the drying rate [6].

C. K. Liu and colleagues studied the tensile strength, elongation at break, tearing properties of leathers, and found that the physical properties of leathers may be evaluated with the combination of fracture energy and tensile strength or elongation at break. Elongation at break may stand for the softness, tensile strength may stand for fastness. So there is a close relation between the mechanical properties and service performance of leathers [7].

In this paper, cattle hide wet blues were retanned with glutaraldehyde and fatliquored with Coripol MK to prepare leather samples. The samples were then dried at ambient pressure or vacuum dried, under the conditions of uniaxial stretching and biaxial stretching. The mechanical properties of the samples were studied and scanning electron microscope (SEM) was used to observe the grains and cross section of the samples. Stretching while being dried increases the tensile strength, stiffness, and grain smoothness of leathers, while decreases the elongation at break. Compared with those of the biaxial stretching sample, the uniaxial stretched one behaves higher in tensile strength, and lower in elongation at break. Uniaxial stretching improves the orientation degree of collagen fibers to arrange the fibers more closely, while biaxial stretching increases the space between collagen fibers.

diferitele forțe teoretice, cunoașterea mecanismului și a legilor de reacție este de mare importanță pentru o înțelegere mai aprofundată a structurii și proprietăților pielii, precum și pentru optimizarea tehnicilor de fabricare a pielii [1-4].

Proprietățile mecanice ale pielii ca material sunt foarte importante pentru utilizarea acesteia [5]. Uscarea este una dintre operațiunile cheie din procesul de fabricare a pielii. Aspectul, elasticitatea și textura finale se formează în timpul uscării. Diferite metode de uscare conferă pieilor diferite performanțe și, mai ales, proprietăți mecanice. Tensiunea din procesul de uscare poate afecta în mare măsură rigiditatea și suprafața pielii. Întinderea biaxială ar putea afecta rezistența și rareori energia necesară propagării fisurii. Rezistența la rupere crește odată cu creșterea densității aparente, scăzând odată cu creșterea vitezei de uscare [6].

C. K. Liu și colaboratorii săi au studiat rezistența la rupere, alungirea la rupere și rezistența la sfâșiere a pielii și au constatat că proprietățile fizice ale pielii pot fi evaluate prin combinația dintre energia necesară propagării fisurii și rezistența la rupere sau alungirea la rupere. Alungirea la rupere poate reprezenta moliciunea, iar rezistența la rupere poate reprezenta stabilitatea. Deci există o relație strânsă între proprietățile mecanice și performanța pielii [7].

În această lucrare, s-au retăbăosit piei bovine wet blue cu glutaraldehidă și s-au uns cu Coripol MK pentru a pregăti probele de piele. Probele au fost apoi uscate la presiune ambiantă sau uscate sub vid, în condiții de întindere uniaxială și biaxială. Proprietățile mecanice ale probelor au fost studiate și s-a utilizat microscopul electronic (SEM) pentru a observa stratul de față și secțiunea transversală a probelor. Întinderea în timpul uscării mărește rezistența la rupere, rigiditatea și netezimea suprafetei pielii, ducând în același timp la scăderea alungirii la rupere. În comparație cu proba supusă întinderii biaxiale, cea solicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai mare și o alungire la rupere mai mică. Întinderea uniaxială îmbunătățește gradul de orientare al fibrelor de colagen, ducând la o dispunere mai strânsă a fibrelor, în timp ce întinderea biaxială duce la mărirea spațiului dintre fibrele de colagen.

EXPERIMENTAL

Main Materials and Equipment

Wet blue leather was purchased from a local tannery. Five-drum tanning machine, DJD-350, was made by Wuxi Derun Light Industry Machinery factory, China. Universal electronic testing machine controlled by a microcomputer was made by Sans Metering Technology Co. Ltd., China. Analog Mechanical stretcher was designed and made by ourselves.

Methods

Preparation of the Samples

After being sampled 50 cm in length and 50 cm in width in the symmetric parts, the samples were glutaraldehyde retanned, neutralized and fatliquored. After being fatliquored, a 5 cm x 5 cm square was signed to indicate the stretching directions when being dried.

Simulation of Stretching

Both uniaxial stretching, biaxial stretching (plane stress state), and cyclic uniaxial stretching were used according to reference [8].

Mechanical Properties

The mechanical properties of different leather samples were studied by using the Universal electronic testing machine. The national standard dumbbell specimens were used to GB/T 1040.3-2006. The tensile speed was 100 mm/min and the stress-strain curve was automatically given by the computer.

SEM Observation

A field emission scanning electron microscopy (SEM), JSM-7500F, made in Japan was employed to observe the morphology of the grain and cross section of the samples. In order to eliminate the charge effect under high magnification, to increase the conductivity of the specimens, gold spraying was conducted before observing by SEM.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Principalele materiale și echipamente

Pielea wet blue a fost achiziționată de la o tăbăcărie locală. S-a utilizat o instalație de tăbăcire cu cinci butoane, DJD-350, fabricată de Wuxi Derun Light Industry Machinery Factory, China. Echipamentul electronic universal de testare controlat de un microcomputer a fost fabricat de Sans Metering Technology Co. Ltd., China. Dispozitivul de solicitare mecanică a fost proiectat și realizat de autori.

Metode

Pregătirea probelor

Probele cu dimensiuni de 50 cm lungime și 50 cm lățime au fost retăbăcite cu glutaraldehidă, neutralizate și unse. După ce au fost unse, s-a marcat un pătrat de 5 cm x 5 cm pentru a indica direcțiile de întindere în timpul uscării.

Simularea întinderii

Solicitarea uniaxială, cea biaxială (starea plană de tensiune) și cea ciclică uniaxială s-au efectuat conform [8].

Proprietățile mecanice

Proprietățile mecanice ale diferitelor probe de piele au fost studiate cu ajutorul echipamentului electronic universal de testare. S-au utilizat specimene standard de tip ganteră, conform GB/T 1040.3-2006. Viteza de tracțiune a fost de 100 mm/min, iar curba tensiune-deformație a fost redată în mod automat de către calculator.

Observații SEM

S-a utilizat un microscop electronic de baleaj cu emisie de câmp (SEM), JSM-7500F, fabricat în Japonia, pentru a observa morfologia suprafeței și a secțiunii transversale a probelor. Pentru a elmina efectul de încărcare la magnitudine mare și pentru a crește conductivitatea probelor, s-a pulverizat aur înainte de observarea cu ajutorul SEM.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of Stretching on the Mechanical Properties

Samples Dried at Ambient Pressure

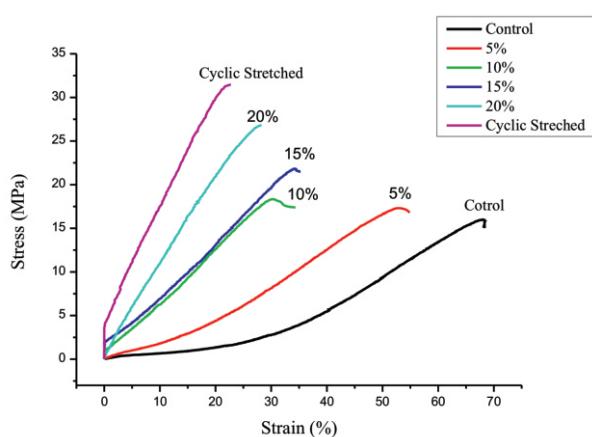


Figure 1. Stress-strain curves of samples

uniaxial stretched and dried at ambient pressure

Figura 1. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate uniaxial uscate la presiune ambiantă

The stress strain curves of the samples uniaxial stretched while being dried at ambient pressure were shown in Figure 1. With increasing the stretching ratio of the sample while being dried, both the tensile strength and elastic modulus increase, whilst the elongation at break decreases gradually. The relations between tensile strength, elongation at break with the stretching ratio while being dried are shown in Figure 2. Drying is a process by which collagen fibers in the samples are positioned. By the combination of stretching with drying, the collagen fibers in leathers are oriented along the stretching direction to be rearranged and located. As a result, the internal structure of leathers becomes more regular and orderly, and the collagen fibers are piled up more closely. When the samples are stretched again, less space is available for collagen fibers to move, indicating an increased tensile strength and decreased elongation at break. Less difference was found between elongation at break of the samples of 10% and 15%, but a great difference in the tensile strength of the cyclic stretched one. By the

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Influența solicitării asupra proprietăților mecanice

Probe uscate la presiunea ambiantă

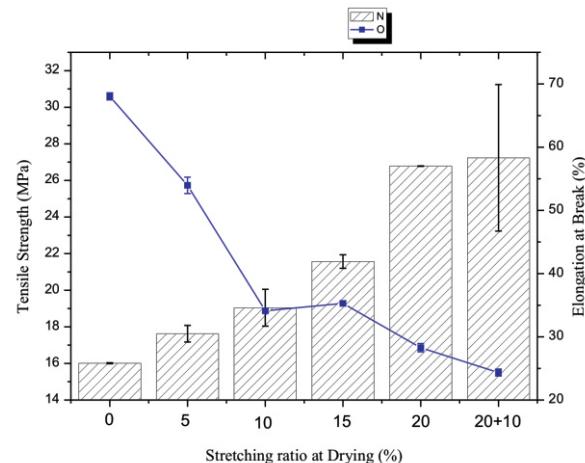


Figure 2. Tensile strength and elongation at break of samples uniaxial stretched and dried at ambient pressure vs. stretching ratio

Figura 2. Rezistența la rupere și alungarea la rupere ale probelor solicitate uniaxial uscate la presiune ambiantă în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor supuse solicitării uniaxiale uscate la presiune ambiantă sunt prezentate în Figura 1. Odată cu creșterea raportului de întindere a probei în timpul uscării, atât rezistența la rupere, cât și modulul de elasticitate cresc, în timp ce alungarea la rupere scade treptat. Raporturile dintre rezistență la rupere, elongația la rupere și raportul de întindere în timpul uscării sunt prezentate în Figura 2. Uscarea este un proces în care fibrele de colagen din probe se aranjează. Prin combinarea întinderii cu uscarea, fibrele de colagen din piele sunt orientate de-a lungul direcției de întindere pentru a se rearanja. Ca urmare, structura internă a pieilor devine mai regulată și mai ordonată, iar fibrele de colagen se aşează mai strâns. Când probele sunt întinse din nou, rămâne mai puțin spațiu pentru deplasarea fibrelor de colagen, ceea ce indică o rezistență la rupere ridicată și o alungire la rupere scăzută. S-a constatat o diferență mai mică privind alungarea la rupere a probelor, de 10% și 15%, și o diferență mare privind rezistența la rupere a probei supuse la solicitare ciclică. Prin întindere ciclică

cyclic stretching and conditioning, the collagen fibers are arranged more closely with the result of decreased stress concentration. Therefore, cyclic stretching and conditioning to certain extent yields leathers with increased tensile strength.

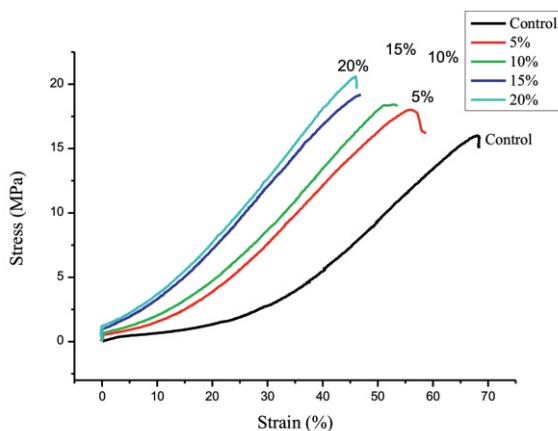


Figure 3. Stress-strain curves of samples biaxial stretched and dried at ambient pressure
Figura 3. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate biaxial uscate la presiune ambiantă

The stress strain curves of the samples biaxial stretched while being dried are shown in Figure 3. A similar changing trend in the stress strain curves was found from Figure 3. With the increase of stretching ratio when being dried, the tensile strength gradually increases, but the elongation at break decreases, as shown in Figure 4. Compared with the tensile strength of uniaxial stretched samples ($17.6 \sim 27.1$ MPa, Figure 2), the changes in tensile strength of the biaxial stretched samples are very few, $18.5 \sim 20.6$ MPa. As to the elongation at break, the variation is great. With the increase of stretching ratio when being dried, the elongation at break decreases, but the elastic modulus increases gradually. While being biaxial stretched, the samples are in the stress state of two perpendicular directions, namely a plane stress state. As to the orientation of collagen fibers, the collagen fibers will be arranged to the stretching direction at the uniaxial stretching, while the biaxial stretching results in the arrangement of collagen fibers to two perpendicular directions. Therefore, the orienting

și condiționare, fibrele de colagen sunt aranjate mai strâns, având ca rezultat scăderea tensiunii. Prin urmare, întinderea ciclică și condiționarea într-o anumită măsură conferă pieilor o rezistență la rupere ridicată.

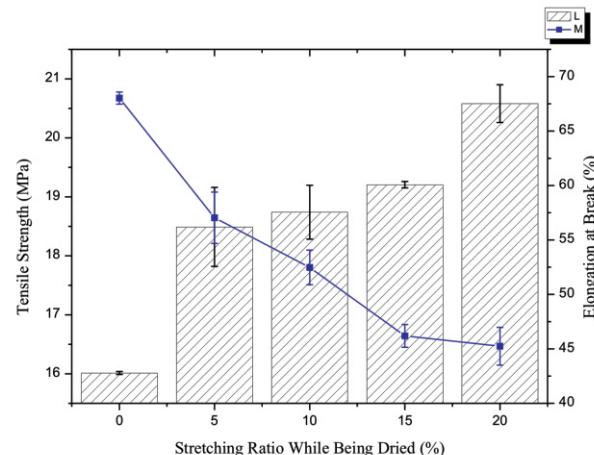


Figure 4. Tensile strength and elongation at break of samples biaxial stretched and dried at ambient pressure vs. stretching ratio
Figura 4. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate biaxial uscate la presiune ambiantă în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor supuse solicitării biaxiale în timpul uscării sunt prezentate în Figura 3. Din Figura 3 se observă o tendință de schimbare similară a curbelor de tensiune și deformație. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, rezistența la rupere crește treptat, dar alungirea la rupere scade, așa cum arată Figura 4. În comparație cu rezistența la rupere a probelor solicitate uniaxial ($17,6 \sim 27,1$ MPa, Figura 2), modificările rezistenței la rupere a probelor supuse solicitării biaxiale sunt foarte mici, de $18,5 \sim 20,6$ MPa. În ceea ce privește alungirea la rupere, variația este mare. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, alungirea la rupere scade, dar modulul de elasticitate crește treptat. La solicitarea biaxială, probele sunt în stare de tensiune între două direcții perpendiculare, și anume starea plană de tensiune. În ceea ce privește orientarea fibrelor de colagen, acestea se aranjează pe direcția de întindere uniaxială, în timp ce întinderea biaxială are ca rezultat aranjamentul fibrelor de colagen în două direcții perpendiculare. Prin

degree in any direction cannot be higher than that of the uniaxial stretched one. The contribution from biaxial stretching to the tensile strength is less than that from the uniaxial one, resulting in the little change in tensile strength of biaxial stretched ones. After the samples are stretched and dried, the collagen fibers are in partial equilibrium state. Once stretched again, a small elongation at break will appear.

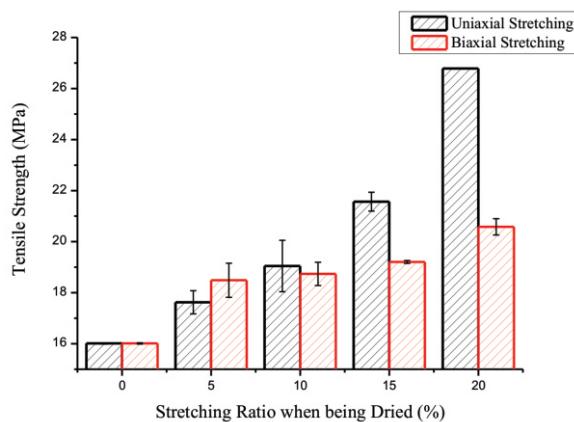


Figure 5. Tensile strength of the samples vs. stretching ratio when being dried at ambient pressure

Figura 5. Rezistența la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare la presiune ambiantă

Figure 5 is the relation between tensile strength of the samples biaxial stretched when being ambient dried and stretching ratio. The tensile strength of the uniaxial stretched samples is higher than that of the biaxial ones, except for that at 5%. That is to say that the uniaxial stretched sample is better than biaxial one in tensile strength. At a small stretching ratio below 5%, no obvious effect was found of stretching on collagen fiber orientation. When being uniaxial stretched, collagen fibers will orient along the stretching direction, decreasing the fiber braiding angle. For biaxial stretching, however, the collagen fibers have to orient to two perpendicular directions, with the result that no obvious orientation in any direction. Therefore, compared with that of the uniaxial stretched samples, the change in tensile strength of the biaxial stretched one is lower, even lower than that of the uniaxial stretched one. Figure 6 shows the relation between elongation at break and stretching ratios,

urmare, gradul de orientare în orice direcție nu poate fi mai mare decât cel al întinderii uniaxiale. Contribuția întinderii biaxiale la rezistența la rupere este mai mică decât cea a întinderii uniaxiale, având ca rezultat o modificare foarte mică a rezistenței la rupere a probelor supuse solicitării biaxiale. După întinderea și uscarea probelor, fibrele de colagen sunt în stare de echilibru parțial. După o nouă solicitare a probelor, va apărea o mică alungire la rupere.

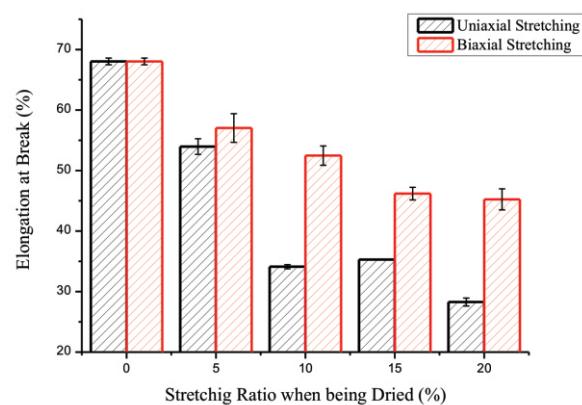


Figure 6. Elongation at break of the samples vs. stretching ratio when being dried at ambient pressure

Figura 6. Alungirea la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare la presiune ambiantă

Figura 5 prezintă relația dintre rezistența la rupere a probelor solicitate biaxial în timpul uscării și raportul de întindere. Rezistența la rupere a probelor supuse solicitării uniaxiale este mai mare decât cea a probelor solicitate biaxial, cu excepția probei cu raport de întindere de 5%. Acest lucru înseamnă că proba solicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai bună decât cea solicitată biaxial. La un raport de întindere scăzut, sub 5%, nu s-a constatat niciun efect evident al întinderii asupra orientării fibrelor de colagen. La solicitare uniaxială, fibrele de colagen se orientează de-a lungul direcției de întindere, ducând la micșorarea unghiului de împetrite a fibrelor. La solicitarea biaxială însă, fibrele de colagen trebuie să se orienteze în două direcții perpendiculare, astfel încât nu există o orientare evidentă în nicio direcție. Prin urmare, în comparație cu probele supuse solicitării uniaxiale, modificările rezistenței la rupere a probelor solicitate biaxial sunt chiar mai mici decât cele ale probelor solicitate uniaxial. Figura 6 prezintă relația dintre alungirea la rupere și

both the samples of uniaxial stretched and biaxial stretched at ambient pressure. At the same stretching ratio, the elongation at break of biaxial stretched sample is higher than that of the uniaxial one, and the change is steady. At a higher stretching ratio, a minimum breaking elongation at break appeared for the uniaxial stretched sample. Compared with the uniaxial stretched sample, because of the effect of plane stress, the space between collagen fibers turns great. When being stretched again, more space is available for collagen fibers to move, resulting in a higher elongation at break.

Vacuum Dried Samples

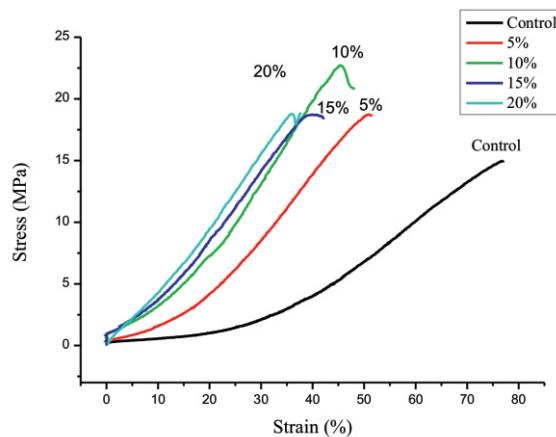


Figure 7. Stress-strain curves of samples

uniaxial stretched when being vacuum dried

Figura 7. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate uniaxial uscate sub vid

From Figure 7 and Figure 8, it is indicated that with the increase of stretching ratio when being vacuum dried, the tensile strength increased first and then, decreased. The highest tensile strength appears at the stretching ratio of 10%. Stretching with vacuum drying drives the stress strain curves moving to the vertical (stress) axis gradually, making the difference to control sample more obvious. So it is suggested that the elastic modulus of the samples is improved by the uniaxial stretching with drying. In general, compared with that of the control sample, the tensile strength of the uniaxial stretched sample while dried is higher, indicating the orientation of collagen fibers along the

raportul de întindere, atât pentru probele solicitate uniaxial, cât și pentru cele solicitate biaxial la presiune ambientă. La același raport de întindere, alungarea la rupere a probei supuse solicitării biaxiale este mai mare decât cea a probei solicitate uniaxial, iar schimbarea este constantă. La un raport de întindere mai mare, a apărut o alungire la rupere minimă pentru proba solicitată uniaxial. Comparativ cu proba solicitată uniaxial, din cauza stării plane de tensiune, spațiul dintre fibrele de colagen se mărește. Când se întinde proba din nou, fibrele de colagen au mai mult spațiu de mișcare, având ca rezultat o alungire la rupere mai mare.

Probe uscate sub vid

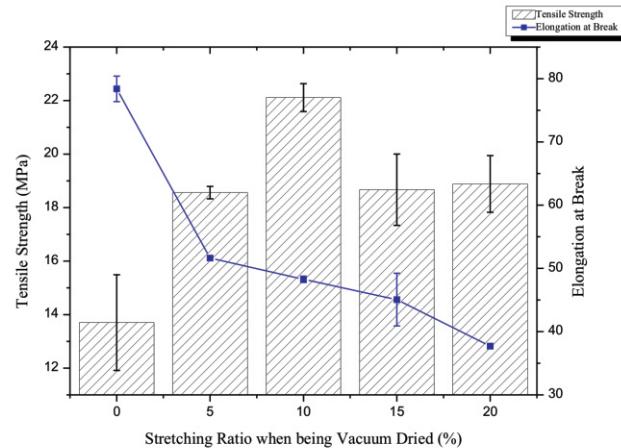


Figure 8. Tensile strength and elongation at break of samples uniaxial stretched when being vacuum dried vs. stretching ratio

Figura 8. Rezistența la rupere și alungarea la rupere ale probelor solicitate uniaxial uscate sub vid
în funcție de raportul de întindere

Din Figurile 7 și 8 se observă că, odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării sub vid, rezistența la rupere a crescut mai întâi și apoi a scăzut. Cea mai mare rezistență la rupere apare la raportul de întindere de 10%. Solicitarea la întindere în timpul uscării sub vid direcționează treptat curbele de tensiune și deformație spre axa verticală (tensiune), accentuând mai mult diferența față de proba martor. Așadar, se sugerează că modulul de elasticitate al probelor se îmbunătățește prin solicitarea uniaxială în timpul uscării. În general, în comparație cu proba martor, rezistența la rupere a probei solicitate uniaxiale în timpul uscării este mai mare, indicând orientarea

stretching direction to improve the strength. The maximum appeared at the stretching ratio of 10%, which indicates that the orientation of collagen fibers reaches the highest value, and further stretching will destroy the internal fibers of networks. With the increase of the stretching ratio at vacuum drying, the elongation at break decreased gradually, probably because the orientation of the collagen fibers increases and the collagen fibers are located in a new position. When being stretched again, the samples are directly in the stretching stage of collagen fibers. The decreased elongation at break appeared.

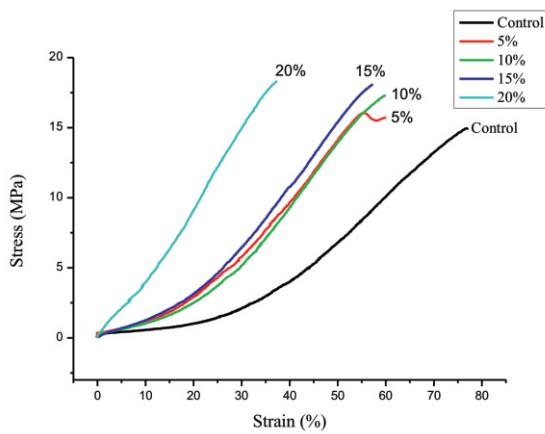


Figure 9. Stress-strain curves of samples biaxial stretched at vacuum drying

Figura 9. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate biaxial uscate sub vid

The stress-strain curves of samples biaxial stretched when being vacuum dried were shown in Figure 9. Biaxial stretching when being vacuum dried improves the tensile strength and stiffness, but decreases the elongation at break. The trends and shapes of the stress-strain curves of all samples are similar. In terms of tensile strength, compared with the control, it is significantly increased from 13.7 MPa to 16.7 MPa ~ 18.1 MPa (Figure 10). The influence of stretching ratio on the tensile strength when being vacuum dried is little, located between 16.7 ~ 18.1 MPa (Figure 10). When being biaxial stretched, the samples were subjected to a plane stress state, and collagen fibers will turn to orient in two perpendicular directions. The orientation in any one direction is less

fibrelor de colagen de-a lungul direcției de întindere pentru a îmbunătăți rezistența. Maximul a apărut la raportul de întindere de 10%, ceea ce indică faptul că orientarea fibrelor de colagen atinge cea mai mare valoare, iar o întindere suplimentară va distruga fibrele interne ale rețelelor. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării sub vid, alungirea la rupere scade treptat, probabil pentru că orientarea fibrelor de colagen crește și fibrele de colagen se deplasează într-o altă poziție. La o nouă întindere, probele sunt direct în etapa de întindere a fibrelor de colagen. Apare o alungire la rupere scăzută.

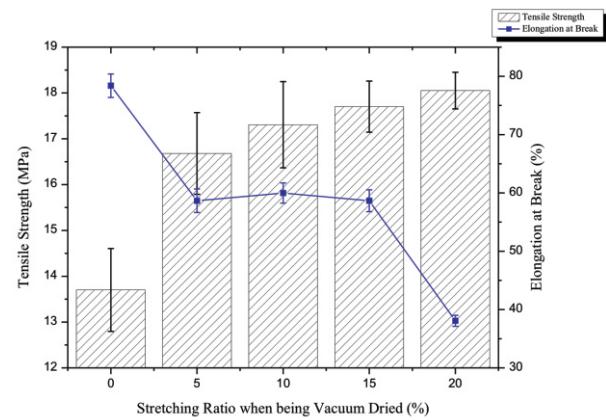


Figure 10. Tensile strength and elongation at break of samples biaxial stretched at vacuum drying vs. stretching ratio

Figura 10. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate biaxial uscate sub vid în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor solicitate biaxial în timpul uscării sub vid sunt prezentate în Figura 9. Solicitarea biaxială în timpul uscării sub vid îmbunătășește rezistența la tracțiune și rigiditatea, dar scade alungirea la rupere. Tendințele și formele curbelor de tensiune-deformație ale tuturor probelor sunt similare. În ceea ce privește rezistența la rupere, în comparație cu proba martor, aceasta crește în mod semnificativ de la 13,7 MPa la 16,7 MPa ~ 18,1 MPa (Figura 10). Influența raportului de întindere asupra rezistenței la rupere în timpul uscării sub vid este mică, situată între 16,7 și 18,1 MPa (Figura 10). La întinderea biaxială, probele au fost supuse unei stări plane de tensiune, iar fibrele de colagen s-au orientat în două direcții perpendiculare. Orientarea în orice

than that of the samples being uniaxial stretched. So the strength of the biaxial stretched samples cannot increase very much. With the increase of stretching ratio when being dried, the elongation at break turns to decrease, and no turning was found as that in ambient dried sample. In the vacuum drying, the air pressure is always lower than the ambient pressure. The migration and evaporation of water molecules from the samples will be fastened. However, due to the limitation of air convection, the water vapor cannot be completely transported from the systems, resulting in a higher humidity than the ambient pressure drying. Therefore, the damage of vacuum drying on the collagen structure is relatively small.

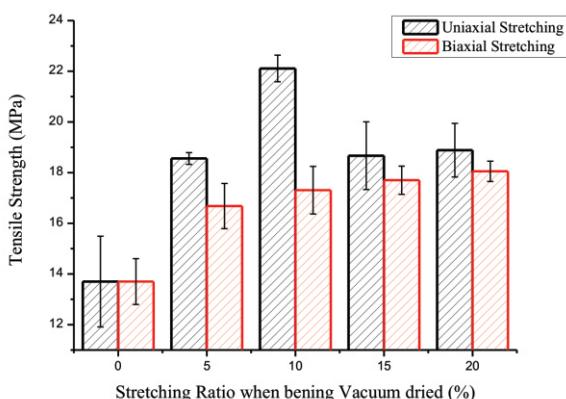


Figure 11. Tensile strength of the samples vs. stretching ratio when being vacuum dried

Figura 11. Rezistența la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare sub vid

The relations of tensile strength of both the samples of uniaxial stretched and biaxial stretched when being vacuum dried with the stretching ratio are presented in Figure 11. At the same stretching ratio, the tensile strength of the uniaxial stretched sample is much greater than that of the biaxial stretched one. When being uniaxial stretched, the collagen fibers will orient along the stretching direction to increase the orientation of the samples. Biaxial stretching, however, because of the plane stress state, the orientation to any direction is not high. Figure 12 shows the relationship elongation at break and the stretching ratio of both uniaxial and biaxial stretched samples when being vacuum drying. At a same stretching ratio, the

direcție este mai slabă decât cea a probelor supuse solicitării uniaxiale. Așadar, rezistența probelor supuse solicitării biaxiale nu poate crește foarte mult. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, alungirea la rupere scade și nu s-a constatat nicio modificare în comparație cu proba uscată la presiune ambientă. La uscarea sub vid, presiunea aerului este întotdeauna mai mică decât presiunea ambientă. Migrarea și evaporarea moleculelor de apă din probe se vor accelera. Cu toate acestea, datorită limitărilor convecției cu aer, vaporii de apă nu pot fi complet transportate din sisteme, având ca rezultat o umiditate mai mare față de uscarea la presiune ambientă. Prin urmare, deteriorarea structurii colagenului cauzată de uscarea sub vid este relativ mică.

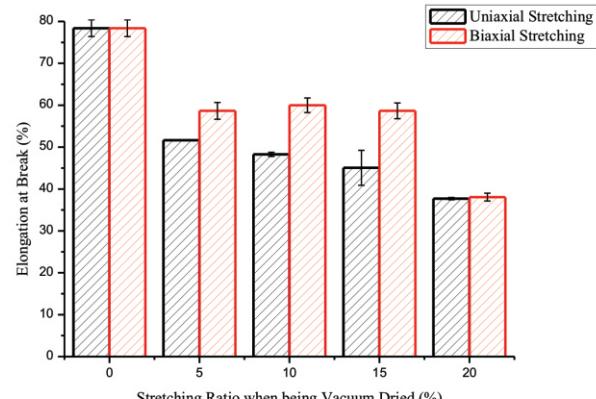


Figure 12. Elongation at break of the samples vs. stretching ratio when being vacuum dried

Figura 12. Alungirea la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare sub vid

Relația rezistenței la rupere a probelor solicitate uniaxial și biaxial în timpul uscării sub vid cu raportul de întindere este prezentată în Figura 11. La același raport de întindere, rezistența la rupere a probei supuse solicitării uniaxiale este mult mai mare decât cea a probei solicitate biaxial. La întindere uniaxială, fibrele de colagen se vor orienta de-a lungul direcției de întindere pentru a crește orientarea probelor. La întindere biaxială însă, din cauza stării plane de tensiune, orientarea în orice direcție nu este mare. Figura 12 arată relația dintre alungirea la rupere și raportul de întindere pentru probele solicitate atât uniaxial, cât și biaxial în timpul uscării sub vid. La același raport de întindere, alungirea la rupere a probelor

elongation at break of biaxial stretched samples is higher than that of uniaxial stretched ones. When being biaxial stretched, because of the two directional stresses, the collagen fibers may loosen to provide some additional spaces for the collagen fibers to move when being stretched again. Therefore, uniaxial stretching may increase the orientation of collagen fibers, while biaxial stretching may loosen the collagen fibers.

SEM Images

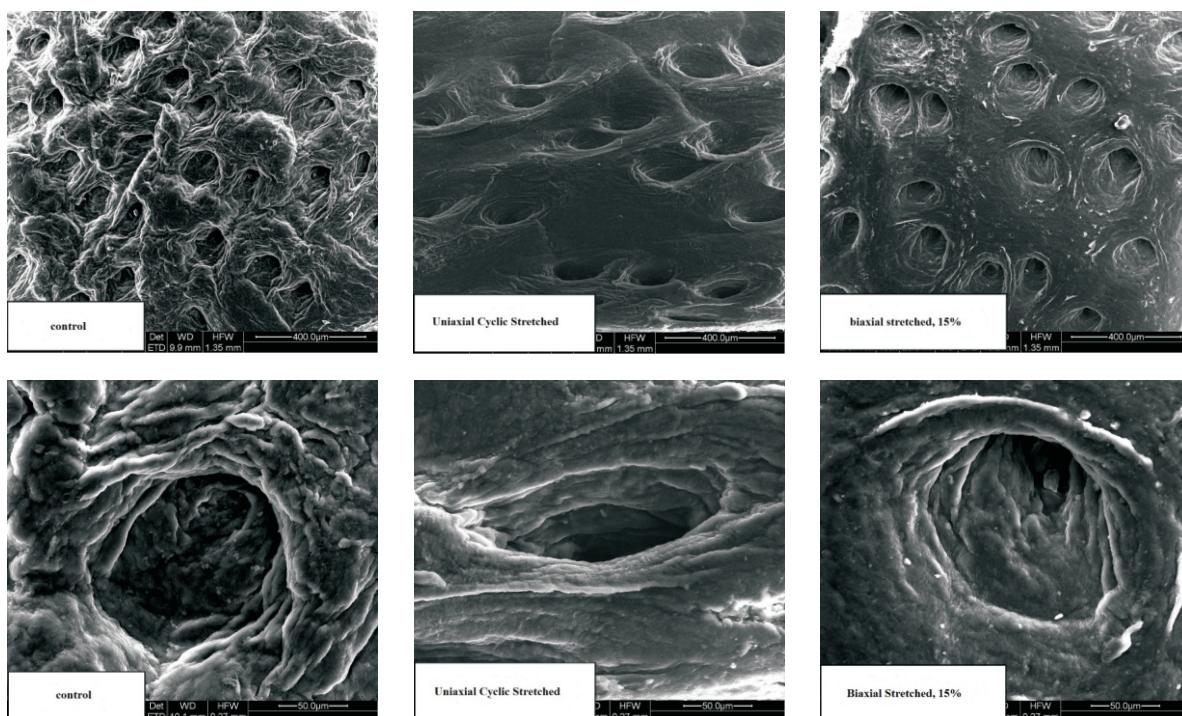


Figure 13. SEM images of the grain surface of the samples stretched at ambient pressure
Figura 13. Imagini SEM ale suprafeței stratului de față al probelor solicitate la presiune ambiantă

The scanning electron micrograph of the grain side of the samples stretched when being ambient dried is shown in Figure 13. In Figure 13 it can be found that the grain surface of the control sample without stretching history when being dried is rough. The pore shape is unclear, the smoothness is not good. The hierarchy sense of the pore is strong and the area around the pores is rugged. So the collagen fibers in the control sample are disorderly stacked. The pores in the grain surface of the uniaxial cyclic stretched sample are clear, and turned along the stretching direction to show an oval shape. Around

solicitare biaxial este mai mare decât a celor solicitate uniaxial. La întinderea biaxială, din cauza tensiunii din două direcții, fibrele de colagen pot slăbi pentru a oferi spațiu suplimentar pentru deplasare la o nouă întindere. Prin urmare, întinderea uniaxială poate crește orientarea fibrelor de colagen, în timp ce întinderea biaxială poate slăbi fibrele de colagen.

Imagini SEM

Microfotografia electronică de baleaj a stratului de față al probelor solicitate la întindere în timpul uscării la presiune ambiantă este prezentată în Figura 13. Din Figura 13 se poate constata că stratul de față al probei martor fără întindere în timpul uscării prezintă asperități. Forma porilor este neclară, netezimea nu este optimă. Există o ierarhie evidentă a porilor, zona din jurul porilor având un aspect neregulat. Așadar, fibrele de colagen din proba martor sunt dispuse dezordonat. Porii din stratul de față al probei solicitate uniaxial ciclic se pot observa clar și sunt orientați de-a lungul direcției de întindere, având o formă ovală. Zona

the pores are relatively flat, and less hierarchy was found. As to the biaxial stretched sample, the grain surface is very smooth. Besides the big holes, some fine pores may be found. It may be because of the biaxial stretching, which leads to the round pore shape without obvious folding.

din jurul porilor este relativ netedă și se observă o ierarhie mai slabă. În ceea ce privește proba solicitată biaxial, stratul de față este foarte neted. Pe lângă orificiile mari se pot constata pori fini. Acest lucru se poate datora solicitării biaxiale, ceea ce conduce la forma rotundă a porilor fără pliere evidentă.

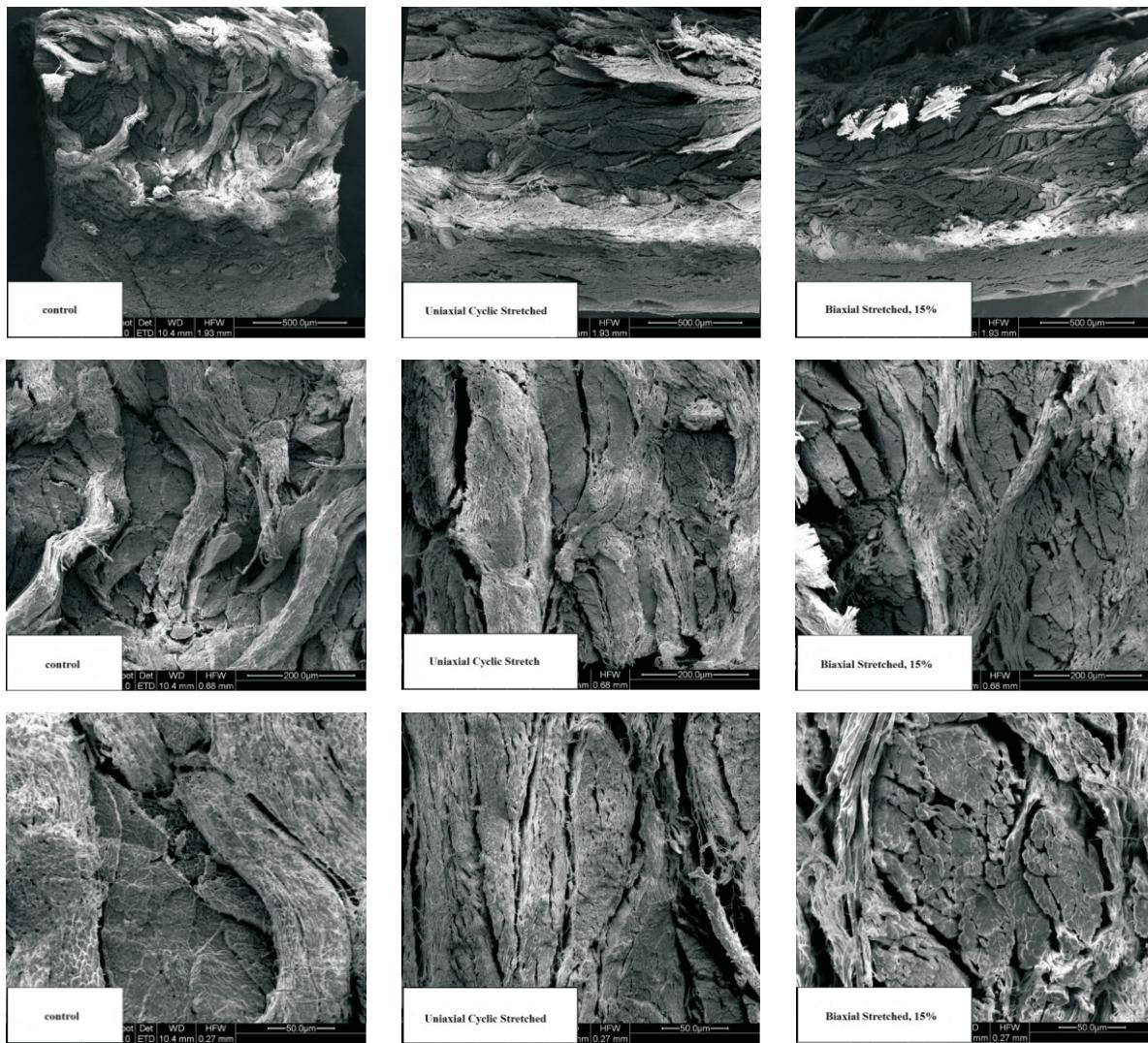


Figure 14. SEM images of the cross section of the samples stretched at ambient pressure
Figura 14. Imagini SEM ale secțiunii transversale a probelor solicitate la presiune ambientă

Figure 14 shows the SEM images of the cross section of the different samples. The three such layers as grain, dermis and suede may be clearly observed. In the control sample, the collagen fibers are randomly stacked and the cross section is rough. As to the uniaxial cyclic stretched one, the collagen fibers orient to the

Figura 14 prezintă imaginile SEM ale secțiunii transversale a diferitelor probe. Cele trei straturi, stratul de față, derma și partea velurată se pot observa în mod clar. La proba martor, fibrele de colagen sunt aranjate aleatoriu, iar secțiunea transversală prezintă asperități. În ceea ce privește proba solicitată uniaxial

stretching direction more ordered and closely, with a certain degree of orientation. Compared with that of the control sample, the cross section of the biaxial stretched sample is more orderly. From the one with larger magnification, it is found that the spacing between collagen fibers is larger and the collagen fibers are separated to some degree.

Foundation of Collagen Fibers Structure Model in Leathers

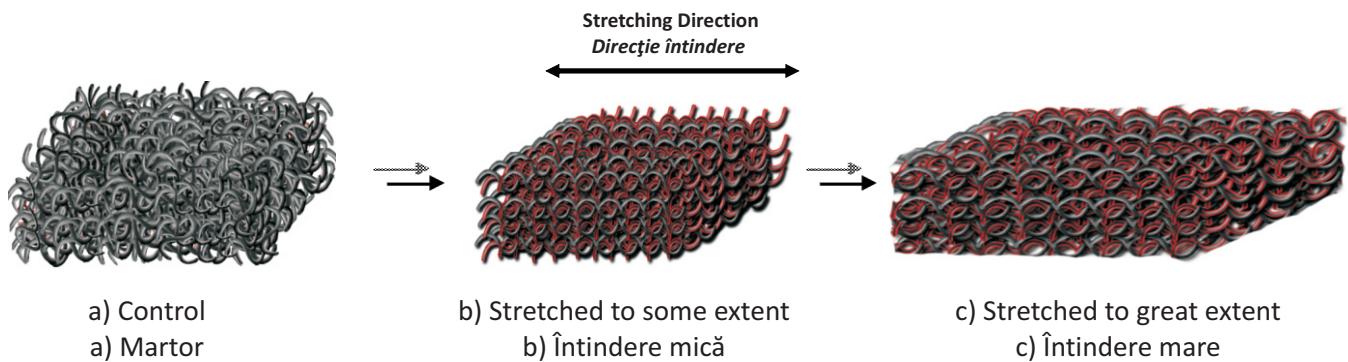


Figure 15. Collagen fibers structure model in leathers
Figura 15. Modelul structurii fibrelor de colagen din piele

According to the results of SEM images and mechanical properties above, the collagen fibers structure model in leathers was proposed as shown in Figure 15. The collagen fibers in the control sample are random distributed with a high braided angle between the collagen fibers. A three-dimensional network structure is formed by the fibers interspersed with each other. When being stretched to a certain degree, the collagen fiber will orient along the stretching direction to a certain degree to decrease the braided angle, while the overall sample turns longer. Stretched to a great degree, the collagen fibers are arranged and stacked more closely, which decreases the braided angle and the overall thickness. Because of the formation of three-dimensional network structure of collagen fibers, both the decrease in braided angle and the increase in orientation degree are limited to a certain extent. Further more stress will lead to the failure of the samples.

ciclic, fibrele de colagen se orientează în direcția de întindere mai ordonat și mai strâns, cu un anumit grad de orientare. Comparativ cu proba martor, secțiunea transversală a probei solicitate biaxial este mai ordonată. Din imaginea cu mărire mai mare se constată că distanța dintre fibrele de colagen este mai mare și fibrele de colagen sunt separate într-o anumită măsură.

Fundația modelului de structură a fibrelor de colagen din piele

Conform imaginilor SEM și proprietăților mecanice de mai sus, s-a propus modelul de structură a fibrelor de colagen din piele prezentat în Figura 15. Fibrele de colagen din proba martor sunt distribuite aleatoriu cu un unghi mare de împetrite a fibrelor de colagen. Fibrele intercalate formează o structură de rețea tridimensională. La întinderea până la o anumită limită, fibra de colagen se orientează de-a lungul direcției de întindere într-o anumită măsură, unghiul de împetrite micșorându-se, în timp ce proba se lungește. La o întindere mai mare, fibrele de colagen sunt aranjate mai strâns, ceea ce duce la scăderea unghiului de împetrite și a grosimii totale. Din cauza formării structurii de rețea tridimensională a fibrelor de colagen, atât scăderea unghiului de împetrite, cât și creșterea gradului orientării sunt limitate într-o anumită măsură. Mai mult decât atât, tensiunea va conduce la distrugerea probelor.

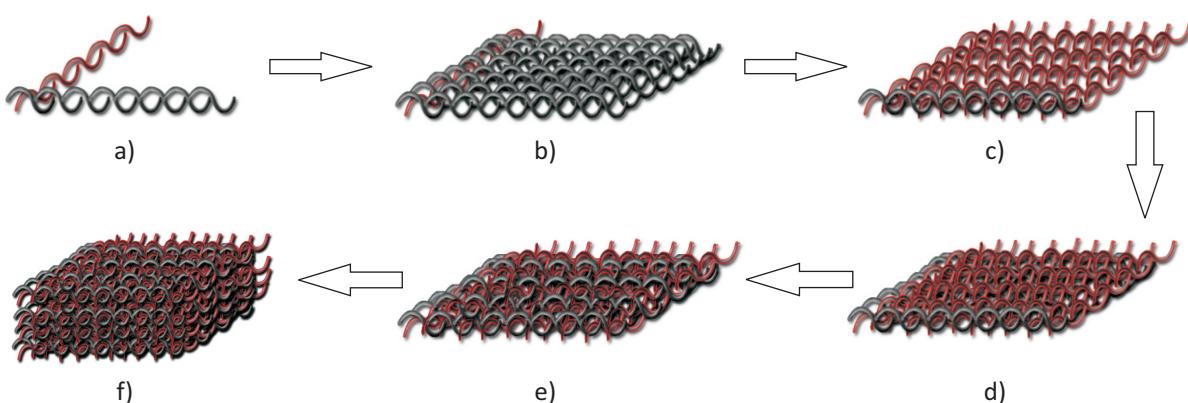


Figure 16. Simplified collagen fiber interwoven structure: (a) Simplified orthogonal basic unit; (b) Arrangement of collagen fibers along the stretching direction; (c) Arrangement of collagen fibers perpendicular to the stretching direction; (d) orthogonal woven plane; (e) interpenetrating braided plane; (f) stereo structure

Figura 16. Structura întrețesută simplificată a fibrelor de colagen: (a) unitate de bază ortogonală simplificată; (b) aranjarea fibrelor de colagen de-a lungul direcției de întindere; (c) aranjarea fibrelor de colagen perpendicular pe direcția de întindere; (d) plan întrețesut ortogonal; (e) plan împărtit întrepătrunsă; (f) structură stereo

Figure 16 is a simplified collagen fiber interwoven structure. When being uniaxial stretched, the collagen fibers in the stretching direction are continuously stretched and the fiber braided angle is decreased. With increasing the strain, the collagen fibers perpendicular to the stretching direction will take the action to hinder the decrease in braided angle. The collagen fibers are stacked more closely. Because the collagen fiber network cannot be deformed greatly, fibers perpendicular to the stretching direction will be stretched and separated, which increases the distance between fiber bundles. Therefore, when the samples are uniaxial stretched, the fiber orientation in the stretching direction will increase, and the tensile strength in the stretching direction is increased. When being biaxial stretched, besides the orientation of collagen fibers, the collagen fiber bundles may loosen, resulting in no obvious increase in tensile strength and an obvious increase in elongation at break.

CONCLUSIONS

Stretching when leathers are being dried increases the tensile strength and stiffness, while decreases the elongation at break of leathers. No matter for ambient pressure drying or vacuum drying, the effect of biaxial stretching on the tensile is not great, but the effect on the elongation at break cannot

Figura 16 prezintă o structură întrețesută simplificată a fibrelor de colagen. La solicitare uniaxială, fibrele de colagen se întind încontinuu în direcția de întindere și unghiul de împărtire a fibrelor scade. Odată cu creșterea tensiunii, fibrele de colagen perpendiculare pe direcția de întindere împiedică scăderea unghiului de împărtire. Fibrele de colagen sunt aşezate mai strâns. Întrucât rețeaua fibrelor de colagen nu poate fi deformată considerabil, fibrele perpendiculare pe direcția de întindere se întind și se separă, ceea ce mărește distanța dintre fasciculele de fibre. Prin urmare, atunci când probele sunt solicitate uniaxial, atât orientarea fibrelor, cât și rezistența la rupere în direcția de întindere cresc. La întindere biaxială, pe lângă orientarea fibrelor de colagen, fasciculele de fibre de colagen pot slăbi, consecința fiind nicio creștere evidentă a rezistenței la rupere și creșterea evidentă a alungirii la rupere.

CONCLUZII

Întinderea pielii în timpul uscării crește rezistența la rupere și rigiditatea acesteia, scăzând în același timp alungirea la rupere. Indiferent dacă uscarea se face la presiune ambiantă sau sub vid, influența solicitării biaxiale asupra rezistenței la rupere nu este mare, dar influența asupra alungirii la rupere nu poate fi neglijată.

be neglected. Compared with the sample being biaxial stretched, uniaxial stretching leads to increased tensile strength and decreased elongation at break. Stretching improves smoothness of the grain surface of leathers. No stretching when being dried leads to randomly distributed collagen fibers in leathers. Uniaxial stretching increases orientation of the collagen fibers, thereby increasing the tensile strength. Biaxial stretching may loosen the collagen fibers in leather to a certain extent, with the result that the elongation at break is higher than that of the uniaxial stretched one.

Acknowledgements

The financial supports from the National Natural Science Foundation Commission of China (No. 51373158) and the Sci-Tech. Innovation Talent Foundation of Henan Province (No. 144200510018) are gratefully acknowledged.

Comparativ cu proba solicitată biaxial, solicitarea uniaxială duce la creșterea rezistenței la rupere și scăderea alungirii la rupere. Întinderea îmbunătășează netezimea stratului de față al pielii. Uscarea pielii fără întindere duce la o dispunere aleatorie a fibrelor de colagen în piele. Întinderea uniaxială crește orientarea fibrelor de colagen, crescând astfel rezistența la rupere. Întinderea biaxială poate slăbi fibrele de colagen din piele într-o anumită măsură, având ca rezultat o alungire la rupere mai mare decât cea obținută prin întinderea uniaxială.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijin finanțar Comisiei Fundației pentru Științele Naturii din China (nr. 51373158) și Fundației pentru Talent și Inovare în Știință și Tehnică din provincia Henan (nr. 144200510018).

REFERENCES

1. Attenburrow, G.E., The Rheology of Leather - A Review, *J Soc Leath Tech Ch*, **1993**, 77, 4, 107-114.
2. Crudu, M., Deselnicu, V., Costache, M., Nicolae, F., Mutlu, M.M., Glumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Adiguzel Zengin, A.C., New Tanning Agents Based on Titanium and Zirconium, *Bulletin of Scientific Information of Bioterra University*, **2010**, 20, 6-13.
3. Crudu, M., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Adiguzel Zengin, A.C., New Tanning Agents Based on Titanium and Zirconium, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems ICAMS, 16-18 September **2010**, Bucharest, 27-32, CERTEX Press.
4. Albu, L., Popescu, M., Deselnicu, V., Albu, E., Zainescu, G., Study and Practice on Alternative Eco-friendly Processes for Leather Manufacture, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 211-220.
5. Zhang, C.H., Zheng, X.J., Tang, K.Y., Study on the Three-Dimensional Stress-Relaxation Diagram of Cattle Hide Shoe Upper Leathers, *Mater Sci Eng A*, **2009**, 499, 1-2, 167-170.
6. Liu, C.K., Liu, L.S., Latona, N.P., Composite Drying with Simultaneous Vacuum and Toggling, *J Am Leather Chem As*, **2009**, 104, 4, 131-138.
7. Liu, C.K., William, N.M., Nicholas, L. et al., Study on the Physical Properties of Leather, *China Leather*, **2001**, 30, 17, 30-33.
8. Du, J., Tang, K.Y., Zhao, K., Influence of Stress State on Dried Leather Yield and Water Vapor Permeability, *China Leather*, **2014**, 43, 1, 23-28.