

# Estabilidad dimensional y estructural de la piel bajo condiciones climáticas alternas

Michaela Schröpfer, Michael Meyer

Research Institute for Leather and Plastic Sheeting, Meißner Ring 1-5, Freiberg, Germany, Phone: 49-3731-366-120, Fax: 49-3731-366-130, e-mail: mailbox@filkfreiberg.de

## 1. Introducción

El cambio de propiedades bajo la influencia de las condiciones climáticas alternas y especialmente bajo la influencia del calor seco restringe la utilidad de cuero. Esto incluye la pérdida de superficie, pérdida de blandura, el desarrollo de estrés en condiciones isométricas (p.e en salpicaderos de automóviles) y la degradación de la estructura molecular. Se sabe, que existen grandes diferencias en la estabilidad dimensional de los cueros curtidos al cromo y los cueros libres cromo. SCHEIBE y WOLF [1] midieron por primera vez las tensiones del cuero al cromo observadas durante los cambios climáticos, así como que analizaron el espesor, la masa y la rigidez al doblado antes y después del tratamiento en las pruebas del cambio climático. Sus resultados demostraron que las tensiones del cuero mantenían un aumento isométrico con el número creciente de los ciclos climáticos alternantes. El grueso, así como la masa varían con la humedad del clima aplicado y la rigidez aumenta al aumentar el número de ciclos, incluso a temperaturas superiores a 60 °C. Esto se interpretó como una adhesión de las fibras entre sí. KELLERT ET AL. [2] mostró, que el cuero difiere en su sensibilidad frente al calor en función del tipo de curtido y al clima a que es expuesto. A la misma temperatura, el cuero libre de cromo es más estable en condiciones secas, mientras que la piel curtida al cromo muestra una mayor estabilidad (medido como rigidez a la flexión) a una humedad elevada. Además, los autores demostraron que la capacidad de las muestras a absorber humedad por reclinatización se reduce dependiendo de la temperatura del tratamiento. Cerca de 40 °C esta capacidad se reduce. Los autores explican este aumento en la rigidez como resultado de que las fibras se peguen entre sí.

En el Congreso IULTCS 2005, TROMMER y MEYER [3] presentaron los resultados sobre la estabilidad dimensional de cuero al cromo y libre de cromo en condiciones climáticas cambiantes. Los resultados de SCHEIBE y WOLF se confirmaron. El cuero curtido al

cromo mostró un aumento tensiones durante la prueba el cambio climático, mientras que para el cuero libre cromo dicho aumento no se observó. Además, se observó una disminución de temperatura de contracción

En 2006, MEYER ET AL. [4] demostró que las diferencias en el comportamiento de la contracción de la piel cromo y piel libre cromo están correlacionadas con las diferencias en la tasa de desnaturalización durante las pruebas del cambio climático.

El objetivo de este trabajo fue encontrar una posible explicación para la causa del encogimiento de piel y de las diferencias entre el cuero al cromo y libre cromo, respectivamente. La influencia de los agentes de curtido en la estabilidad dimensional, así como investigar la influencia del grado de reticulación.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1 Materiales

- Dry Blue y Dry White con diferentes grados de reticulación
- Modelo de pieles después de diferentes etapas tecnológicas, donde sólo uno de los componentes químicos se ha cambiado

### 2.2 Métodos

- Pruebas del cambio climático de acuerdo con Volkswagen TL 52.064 (40 °C, 90% HR-110 °C, 0% de humedad relativa, Plateaus 6 h)
- Medida del cambio de longitud durante el ensayo del cambio climático con un sensor de longitud colocado en el interior de la cámara climática. Las muestras se fijaron con una pinza inmóvil en una cara y con una pinza móvil en el otro lado conectada con el sensor de longitud
- Determinación de la contracción permanente (pérdida de superficie) mediante la medición de muestras de

cuero antes y después del ensayo de cambio climático con reaclimatización el clima estandarizado (23°C, 50% HR)

- Determinación de la temperatura de desnaturalización ( $T_D$ ) y la entalpía de desnaturalización ( $\Delta H_D$ ) antes y después del ensayo sobre el cambio climático con la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el estado completamente hidratado en cubetas de aluminio herméticamente selladas (DSC7, Perkin Elmer)

$\Delta T_D = T_D$  antes del ensayo sobre el cambio climático -  $T_D$  después del ensayo sobre el cambio climático

El grado de desnaturalización:  $100x (\Delta H_D$  antes del ensayo el cambio climático /  $\Delta H_D$  después del ensayo el cambio climático)

- Determinación de la porosidad con un picnómetro de gas (AccuPyk, Micromeretics)
- Microscopía de fuerza atómica (AFM NanoWizard, JPK)
- Reticulación térmica de los grupos lisina: derivatización con ácido trinitrobenzensulfónico seguido por hidrólisis y detección fotométrica de grupos lisina derivatizados antes y después del ensayo de cambio climático

### 3. Resultados

#### 3.1 Influencia del grado de reticulación en la contracción

En principio, la contracción del cuero se puede dividir en dos segmentos: Si la temperatura se eleva y/o la humedad disminuye, el agua se evapora de la estructura de cuero. Si el agua también se elimina de los mesoporos, las fuerzas capilares evolucionan hasta causar una contracción de la estructura de la fibra que conduce al encogimiento de la piel o al desarrollo de tensiones si el cuero se ha fijado isométricamente [5]. Este primer paso es parcialmente reversible: si la disminución de la temperatura y/o humedad aumenta de nuevo, el agua se reabsorbe y la longitud original se restablece hasta un resto remanente de contracción irreversible si la temperatura durante la resorción es alta. Las Figura 1 y Figura 2 muestran el cambio de longitud del semiacabados *Dry Whites* y *Dry Blues*, respectivamente, con diferentes grados de reticulación durante una prueba de cambio climático

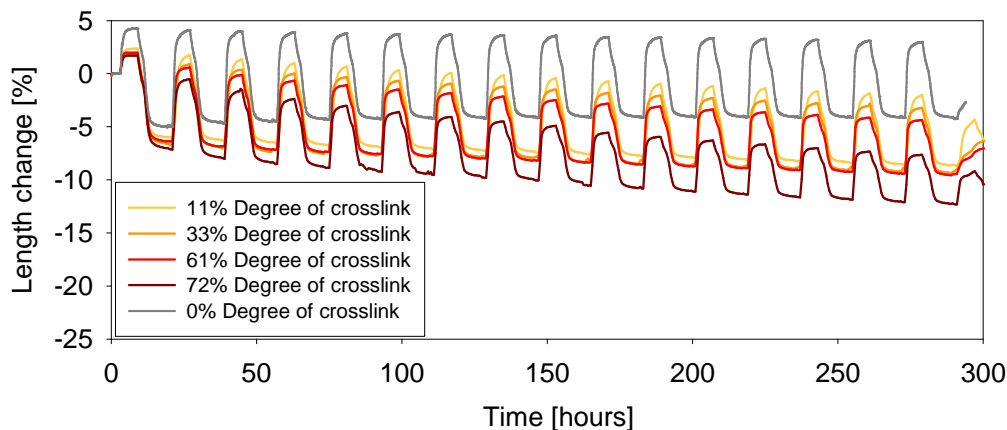


Figura 1: Cambio de longitud de los *Dry Whites* semiacabados con diferentes grados de reticulación durante una prueba de cambio climático

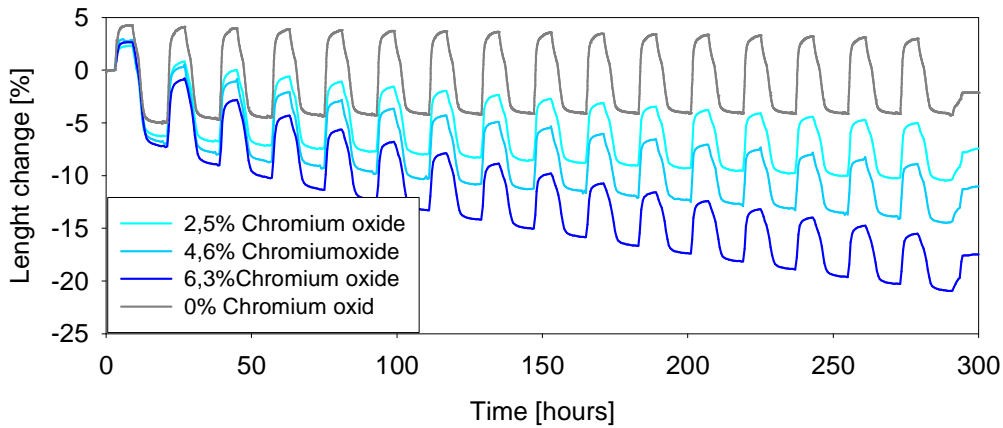


Figura 2: Cambio de longitud de *Dry Blues* semiacabados con diferentes grados de reticulación durante el ensayo de cambio climático

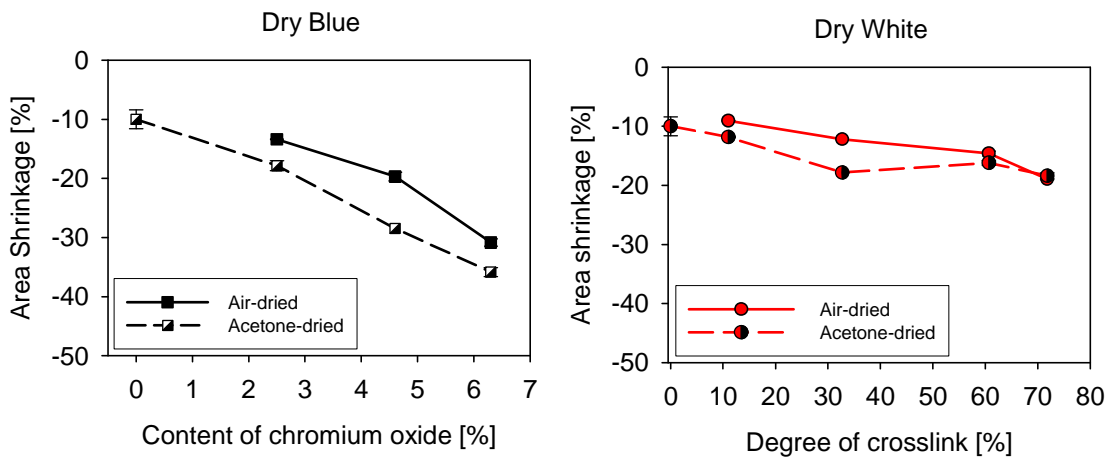


Figura 3: Pérdida de superficie por contracción, *Dry Blue* y *Dry White* con diferente grados de reticulación después de 16 ciclos del ensayo de cambio climático

La pérdida de superficie por contracción permanente depende en gran medida del grado de reticulación. Con el aumento del grado de reticulación, aumenta el porcentaje de superficie de contracción permanente. Cueros curtidos al cromo muestran una mayor pérdida superficie que cueros curtidos con glutaraldehído. El mayor grado de separación de las fibras en el caso de las muestras secadas con acetona causa un pequeño aumento de la contracción, pero la influencia del contenido de óxido de cromo es superior. En grados de reticulación superiores al 30%, las pieles curtidas con glutaraldehído no muestran mayor contracción. En el pasado, se argumentó que el grado de porosidad era una de las causas del encogimiento del cuero. La figura 4 muestra, que en los cueros secos al aire, la porosidad aumenta con el contenido de cromo o al aumentar el grado de las pieles curtidas con

glutaraldehído. El curtido impide que las fibras se colapsen durante el secado (Figura 4). Sin embargo, si las pieles se secan con acetona no se observa ninguna influencia del contenido de cromo y sólo se ha encontrado poca influencia sobre el grado de reticulación de los *Dry Whites* en la porosidad. Sin embargo, la pérdida de superficie por contracción depende en gran medida el grado de reticulación.

Para investigar la estabilidad de la estructura molecular, se midió la temperatura de contracción hidrotérmica y la entalpía de desnaturalización antes y tras las pruebas del cambio climático. De esta manera, el grado de desnaturalización parcial en la triple hélice se puede calcular como se explica en la sección de material.  $\Delta T_D$  disminuye de manera similar para piel curtida al cromo y al glutaraldehído con el incremento del grado de reticulación (Figura 5 izquierda). Sin embargo, el grado de desnaturalización difiere entre los dos materiales (Figura 5 a la derecha). Se puede

observar la desnaturalización parcial, que, se produce lentamente en función de las condiciones del entorno y es una consecuencia

de la acción del calor seco sobre la estructura de cuero.

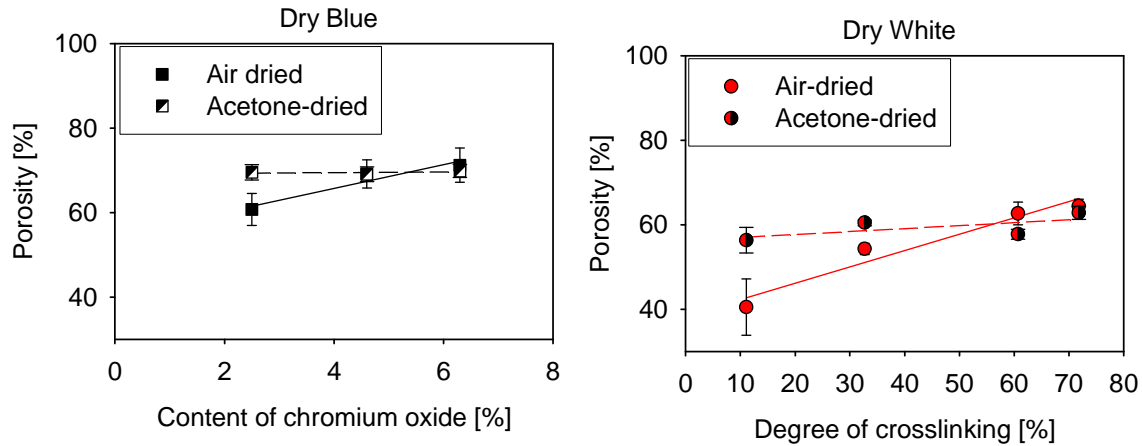


Figura 4: Porosidad de Dry Blue y Dry White con diferentes grados de reticulación después de secado al aire y con acetona.

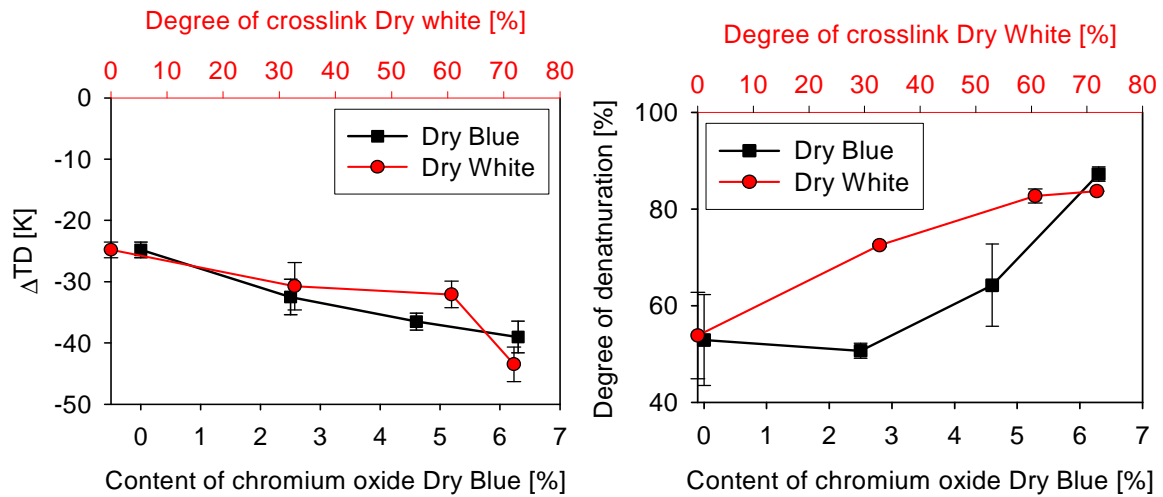


Figura 5: Disminución de la temperatura de desnaturalización hidrotérmica (izquierda) y el grado de degradación (derecha) de Dry Blue Y Dry White con diferentes grados de reticulación después de 16 ciclos de ensayo de cambio climático

La técnica AFM se utiliza para analizar a nivel estructural las fibrillas y medir la distancia de D-periodicidad. Si esta distancia se compara entre fibrillas antes y después del tratamiento térmico, se puede observar un acortamiento de la D-periodicidad después del ensayo de cambio climático (Figura 6).

Para investigar la influencia de diferentes agentes de curtido sobre el comportamiento a la contracción del cuero, se han elaborado muestras de pieles siguiendo el esquema en la figura 7.

Las pieles se han pre-curtido con cromo o con glutaraldehído. En cada caso, se utilizaron tres tipos de recurientes: Basyntan SW, Tara o poliacrílato. Otros parámetros, el agente de engrase, tiempo, concentración y temperaturas, se mantuvieron constantes.

### 3.2 Influencia de los agentes de curtido en la contracción

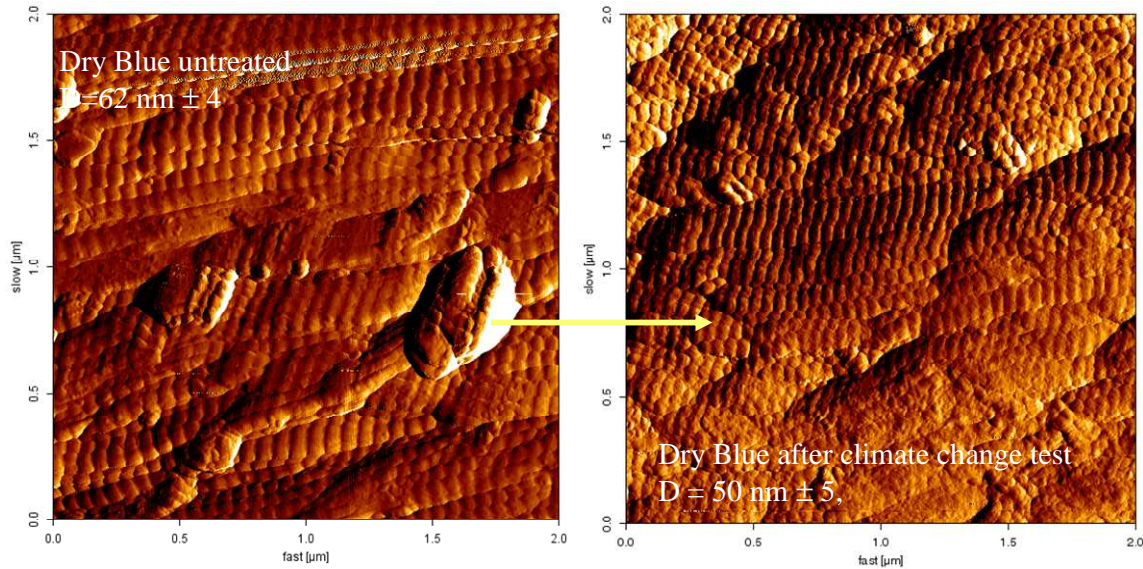


Figura 6: mediciones AFM del Dry Blue antes y después de 16 ciclos de ensayo de cambio climático

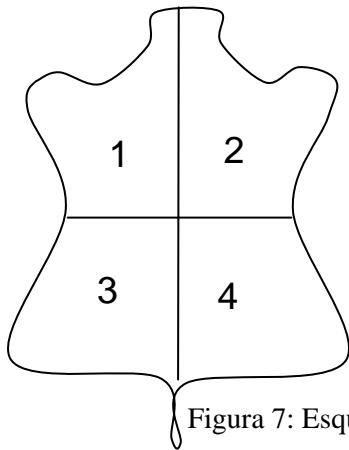


Figura 7: Esquema para la producción de las muestras de piel

1: Pre-Curtido (Cromo o Glutaraldehído)

2: Pre-Curtido + Recurtido

3: Pre-Curtido + Engrase

4: Pre-Curtido + Recurtido + Engrase

Como agentes de recurtido se han utilizado: Tara, Sintanes y Poliacrilatos

En la figura 8 se puede ver que la contracción sigue una cinética de primer orden. Cada recurtiente, utilizado, tiene una influencia significativa en la cantidad de contracción en función del tipo de precurtido: El producto Basyntan disminuye la cantidad de encogimiento en ambos casos. El poliacrilato no tiene ninguna influencia sobre la contracción de cuero Wet White, mientras que se incrementa la contracción del cuero al cromo con poliacrilato. Los resultados más interesantes se obtienen a usando la Tara como el agente de recurtido. En combinación con una precurtición al cromo la Tara proporciona un considerable aumento de la contracción, mientras que con la precurtición con glutaraldehído la contracción disminuye.

Teniendo en cuenta los parámetros de la desnaturalización parcial, que también sigue una cinética de primer orden, hay una buena correlación entre el grado de desnaturalización y la pérdida de superficie (Figura 9).

Los agentes engrasantes no influyen en la contracción de los cueros precurtidos con cromo si el contenido de cromo es alto (Figura 10 izquierda). Si el contenido de cromo es menor que el agente engrasante aumenta la contracción. Usando glutaraldehído en el precurtido, la adición de engrase aumenta la contracción, incluso en algunos casos la muestra se destruye completamente (Figura 10 derecha).



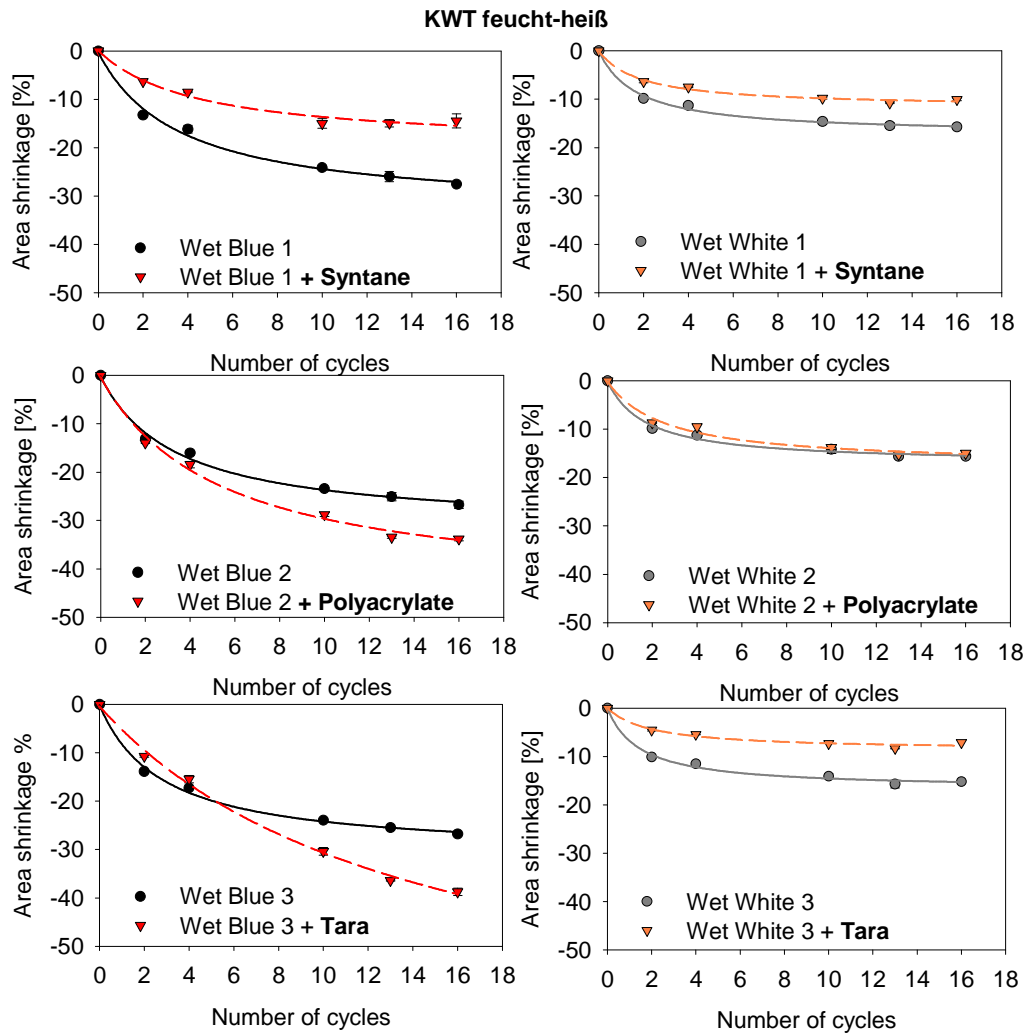


Figura 8: Pérdida de superficie por encogimiento o contracción de las muestras de piel precurtidas y recurtidas

La determinación de los parámetros termodinámicos después del ensayo de cambio climático muestra una aceleración del descenso de temperatura de desnaturalización inducida por la adición de agente engrasante (Figura 11). Sin embargo, el grado de desnaturalización, e.g. la entalpía de desnaturalización, no disminuye más rápidamente después del engrase cuando se compara con la precurtición Wet Blue. En contraste, la entalpía de desnaturalización del Wet White disminuye más rápidamente que la de la piel precurtida (Figura 12). De nuevo, esto se correlaciona con la cinética de la pérdida de superficie por contracción durante el ensayo de cambio climático.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de este estudio llevan a la conclusión de que la encogimiento permanente de la superficie de piel está causado por una desnaturalización parcial de la triple hélice que se produce a un ritmo lento, bajo la acción del calor seco y/o cambio de las condiciones climáticas y dependiendo de las condiciones del entorno. Los enlaces de hidrógeno se rompen durante el tratamiento térmico y la estructura se comprime en una dirección axial. Esto último está apoyado por el acortamiento de la D-periodicidad medido por AFM, así como por la determinación colorimétrica de la disminución de la entalpía de desnaturalización. Una recuperación completa, como se observó durante la contracción hidrotérmica no puede producirse porque la aproximación de los elementos estructurales que es originado por las fuerzas capilares

durante la desaparición de agua por calentamiento provoca un impedimento estérico. Con el aumento del grado de reticulación, que normalmente se correlaciona con un aumento de la estabilidad hidrotérmica, la estabilidad molecular contra disminuciones

de calor seco y al mismo tiempo la pérdida de superficie por contracción permanente aumenta.

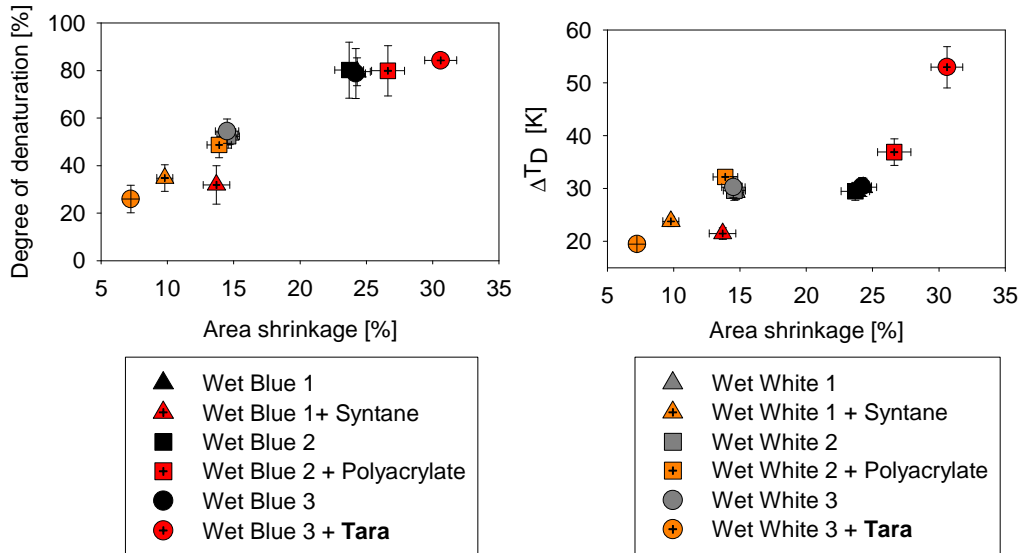


Figura 9: Correlación la contracción con el grado de desnaturalización (izquierda) y la disminución de temperatura de desnaturalización (derecha) para diferentes cueros pre- y recurtidos. Los valores se toman de las muestras reducidas después de 10 ciclos de ensayo de cambio climático.

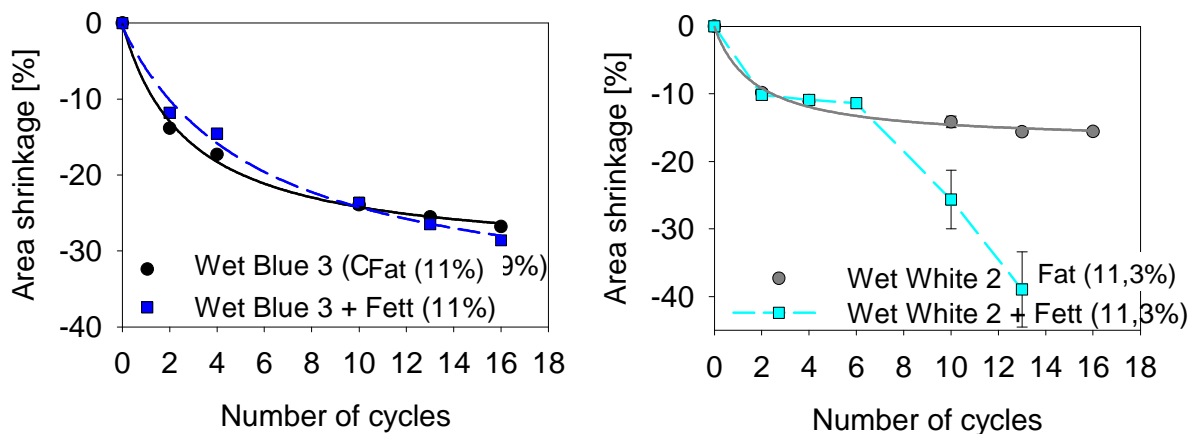


Figura 10: Pérdida de superficie por contracción de los cueros precurtidos y engrasados: Precurtido al cromo (izquierda), precurtido con glutaraldehído (derecha)

Los recurtientes tienen una influencia significativa en el comportamiento de contracción, así como la estabilidad molecular contra el calor seco. Especialmente la Tara actúa de forma opuesta dependiendo del tipo

de precurtido. En combinación con el cromo se desestabiliza la estructura molecular y aumenta la contracción de la superficie. Sin embargo, la combinación de Tara y de glutaraldehído proporciona una mayor estabilidad molecular en contra del calor seco y la pérdida de superficie por encogimiento disminuye. Por lo

tanto, el diferente comportamiento de los cueros curtidos al cromo y al glutaraldehído no sólo es causado por la sola acción de los distintos agentes precurtido, sino también por los efectos sinérgicos de los agentes de precurtición y recurtido.

La adición de agente de engrase conduce a una menor estabilidad molecular contra el calor seco y al incremento de la pérdida de superficie en comparación a los cueros no engrasados.

### Agradecimientos

El proyecto fue financiado por el Ministerio alemán de Economía y Tecnología (BMW). Damos las gracias por el beneficio obtenido.

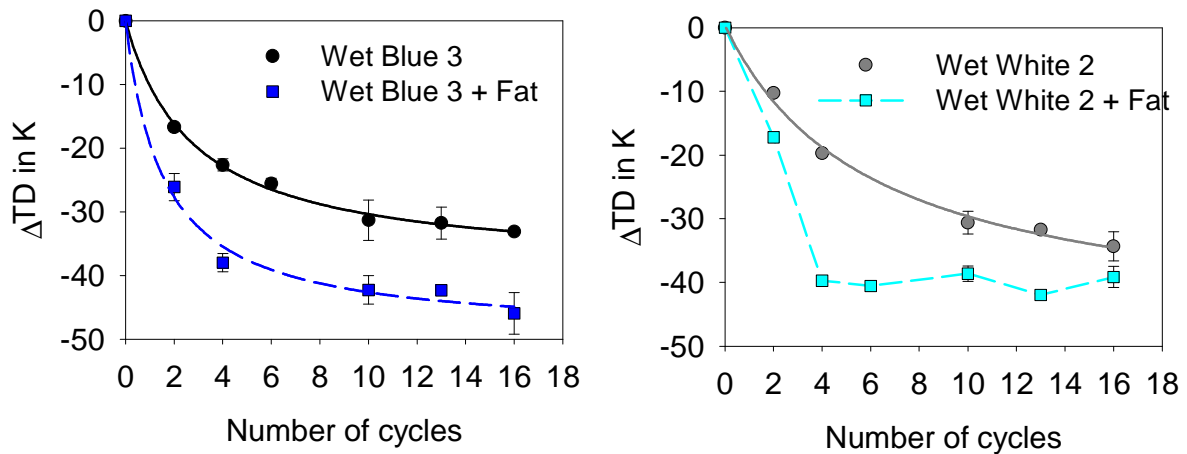


Figura 11: La disminución de la temperatura de desnaturalización  $T_D$  de pieles Wet blue precurtidas y engrasadas (izquierda) y pieles Wet White (derecha) durante el ensayo de cambio climático

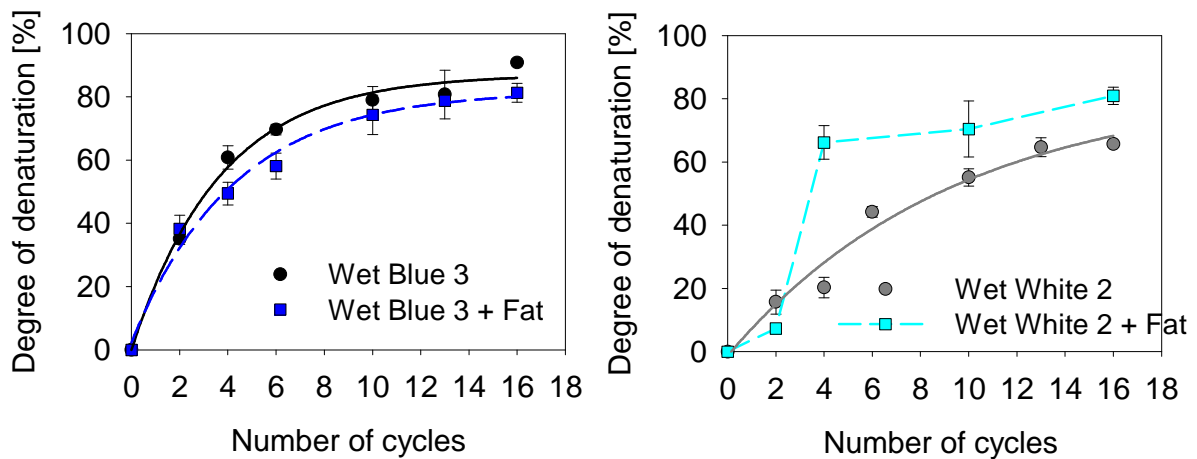


Figura 12: Grado de desnaturalización de Wet Blues (izquierda) precurtidas y engrasadas y Wet Whites (derecha) durante el ensayo de cambio climático



## 5. Referencias

- [1] Scheibe, R. and Wolf, H. *Eigenschaftsänderungen von Chromleder bei Klimawechsel*. Das Leder 48, 1997, 134
- [2] Kellert, H., Hummel, A. and Germann, H. *Das Alterungsverhalten von Leder*. Leder und Häutemarkt 3, 2000, 25
- [3] Trommer, A. and Meyer, M. Proceedings of the XXVIII IULTCS Congress, Florence, 2005
- [4] Meyer, M., Schröpfer, M. and Trommer, A. *Effects of temperature and humidity on different crosslinked collagen structures*. Proceedings of the XXXIX IULTCS Congress, Istanbul, 2006
- [5] Tuckermann, M., Mertig, M., Pompe, W. and Reich, G. *Stress measurements on chrome-tanned leather*. J. Mat. Science 36, 2001, 1789

