

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**SISTEME DISPERSE PELICULOGENE UTILIZATE LA
FINISAREA PIEILOR NATURALE**

Conducător științific
Prof. dr. Minodora Leca

Doctorand
Ing. Olga Niculescu

2015

CUPRINS

INTRODUCERE	1
PARTEA I-a – STUDIU DE LITERATURĂ	4
1. FINISAREA PIEILOR NATURALE	5
1.1. Materiale auxiliare utilizate în sistemele disperse de finisare	5
1.1.1. Pigmenți	6
1.1.1.1. Tipuri de pigmenți și coloranți utilizați la finisarea pieilor naturale	6
1.1.1.2. Metode generale de determinare a proprietăților fizico-chimice ale pigmenților	9
1.1.1.3. Metode de obținere a pastelor de pigmenți	13
1.1.2. Lianți	14
1.1.2.1. Tipuri de polimeri sintetici utilizați la finisarea pieilor prin acoperire	15
1.1.2.2. Principiile generale ale polimerizării în emulsie	18
1.1.3. Ceruri	21
1.1.4. Alte materiale auxiliare	25
1.2. Formularea recepturilor de sisteme disperse peliculogene destinate finisării pieilor naturale	27
1.3. Metode de analiză utilizate în domeniul finisării pieilor naturale	29
1.4. Tipuri de finisaje	30
2. EVALUAREA IMPACTULUI ECOLOGIC AL INDUSTRIEI DE PIELĂRIE	32
2.1. Poziționarea realistă a producătorilor de piele în raport cu sortimentele „ecologice”	32
2.2. Noi aspecte ecologice în finisarea pieilor naturale	33
2.2.1. Reducerea încărcării apelor reziduale cu ioni ai metalelor grele	33
2.2.2. Eliminarea sau reducerea urmelor de compuși organici halogenați din emulsiile tehnologice	34
2.2.3. Controlul și reducerea monomerilor reziduali din emisiile tehnologice	35
2.2.4. Controlul și reducerea formaldehidei	35
2.2.5. Controlul și reducerea nonilfenolului etoxilat	36
3. LEGISLAȚIA PRIVIND PRODUSELE DIN PIELE NATURALĂ	37
3.1. Reglementări legislative românești	37
3.2. Reglementări legislative internaționale	38
PARTEA a II-a – CONTRIBUȚII ORIGINALE	40
4. MATERIALE ȘI METODE	41
4.1. Materiale	41
4.1.1. Materialele pentru prepararea pastelor de pigmenți	41
4.1.2. Materialele pentru prepararea unor emulsii de ceruri	41
4.1.3. Materialele pentru prepararea unor produse bactericide și antifungice	42
4.1.4. Materialele pentru prepararea unor produse cu proprietăți de parfumare	43
4.1.5. Materialele pentru finisarea pieilor	43
4.2. Metode de analiză	45
4.2.1. Analize chimice	46
4.2.2. Proprietăți mecanice	46
4.2.3. Comportarea reologică	48
4.2.4. Metode microscopice	49
4.2.5. Metode spectrale	49
4.2.6. Analiza termică diferențială	50
4.2.7. Analize cromatografice	51
4.2.8. Analize biologice	52

5. OBȚINEREA UNOR MATERIALE AUXILIARE ECOLOGICE UTILIZATE CA SISTEME DISPERSE PENTRU FINISAREA PIEILOR	53
5.1. Obținerea pastelor de pigmenți	53
5.1.1. Factorii care influențează dispersarea pigmenților și stabilitatea dispersiilor de pigmenți în rășina purtătoare	54
5.1.2. Operațiile tehnologice pentru prepararea pastelor de pigmenți	54
5.1.2.1. Caracterizarea componentelor utilizate pentru obținerea pastelor de pigmenți	57
5.1.2.2. Obținerea pastelor de pigmenți	59
5.2. Obținerea emulsiilor de ceruri utilizate pentru finisarea pieilor	60
5.2.1. Caracteristicile componentelor utilizate pentru obținerea emulsiilor de ceruri	61
5.2.2. Obținerea amestecului de ceruri	62
5.2.3. Obținerea emulsiilor de ceruri	63
5.3. Obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene pe bază de uleiuri și ceruri naturale	63
5.3.1. Componentele utilizate pentru obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene	64
5.3.2. Obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene	66
5.4. Obținerea produselor cu proprietăți de parfumare pe bază de uleiuri esențiale	67
5.4.1. Componentele utilizate pentru obținerea produselor cu proprietăți de parfumare	68
5.4.2. Obținerea produselor cu proprietăți de parfumare	70
6. CARACTERIZAREA SISTEMELOR DISPERSE UTILIZATE PENTRU FINISAREA PIEILOR NATURALE	72
6.1. Caracterizarea prin analize fizico-chimice	72
6.1.1. Caracteristicile fizico-chimice ale pastelor de pigmenți	72
6.1.1.1. Măsurarea puterii de acoperire	73
6.1.1.2. Compatibilitatea pastelor de pigmenți cu materialele auxiliare utilizate la finisare	74
6.1.2. Caracteristicile fizico-chimice ale lianților	75
6.1.3. Caracteristicile fizico-chimice ale emulsiilor de ceruri	77
6.1.4. Caracteristicile fizico-chimice ale produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene pe bază de uleiuri și ceruri naturale	77
6.1.5. Caracteristicile fizico-chimice ale produselor cu proprietăți de parfumare pe bază de uleiuri esențiale	78
6.2. Caracterizarea prin proprietăți mecanice	78
6.3. Comportarea reologică a unora dintre sistemele apoase de finisare a pieilor naturale	80
6.3.1. Comportarea reologică a unor paste de pigmenți	81
6.3.1.1. Comportarea reologică staționară	81
6.3.1.2. Comportarea reologică dinamică	88
6.3.2. Comportarea reologică a unor emulsii de ceruri pentru finisarea pieilor	92
6.4. Analiza microscopică a materialelor auxiliare de finisare	95
6.4.1. Analiza pastelor de pigmenți prin microscopie optică	95
6.4.2. Analiza emulsiilor de ceruri prin microscopie optică	98
6.4.3. Analiza peliculelor de lianți prin microscopie electronică de scanare	99
6.5. Caracterizarea materialelor auxiliare de finisare prin FT-IR	101
6.5.1. Caracterizarea pastelor de pigmenți	101
6.5.2. Caracterizarea cerurilor	103
6.5.2.1. Caracterizarea materialelor utilizate și a emulsiei de ceară	103
6.5.2.2. Caracterizarea materialelor și produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene	105
6.5.3. Caracterizarea produselor cu proprietăți de parfumare obținute	106
6.5.4. Caracterizarea lianților	108
6.5.4.1. Caracterizarea liantului acrilic Bindex Brillant utilizat la prepararea pastelor de pigmenți	108
6.5.4.2. Caracterizarea lianților utilizați la finisarea pieilor	109

6.6. Caracterizarea peliculelor de finisare prin analiză termică	110
7. SORTIMENTE DE PIELE NATURALĂ OBȚINUTE CU SISTEMELE DISPERSE DE FINISARE PREPARAT	115
7.1. Tehnologii de finisare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală utilizând paste de pigment și ceara pentru tușeu preparate	117
7.2. Tehnologii de finisare a pieilor naturale în sortimente Nappa cu paste de pigment și ceara pentru tușeu preparate	119
7.3. Tehnologii de finisare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală și Napa ovine utilizând materialele antifungice și antibacteriene preparate	120
7.4. Tehnologii de finisare a pieilor ovine în sortimente Napa față naturală utilizând materialele cu proprietăți de parfumare preparate	122
8. CARACTERIZAREA SORTIMENTELOR DE PIELE FINISATE UTILIZÂND SISTEMELE DISPERSE PREPARATE	124
8.1. Caracterizarea prin analize chimice	124
8.2. Caracterizarea prin metode mecanice	124
8.2.1. Testarea pieilor finisate	125
8.2.2. Testarea pieilor finisate îmbătrânite artificial	126
8.3. Analiza microscopică a sortimentelor de piele obținute	132
8.3.1. Analiza prin microscopie optică	145
8.3.2. Analiza prin microscopie electronică	147
8.4. Analiza spectrală FT-IR a sortimentelor de piele obținute	149
8.4.1. Caracterizarea peliculelor de polimeri poliuretanici și acrilici	149
8.4.2. Caracterizarea probelor de piele netratate și tratate cu polimerii selectați	150
8.5. Caracterizarea biologică a sortimentelor de piele obținute	152
8.6. Caracterizarea sortimentelor de piele parfumată	159
8.7. Caracterizarea colorimetrică a sortimentelor de piele obținute	160
9. CONCLUZII FINALE	170
BIBLIOGRAFIE	
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE ȘI COMUNICATE	

INTRODUCERE

Finisarea – ultima operație din procesul de prelucrare a pieilor naturale, determină, în mare măsură, aspectul și valoarea produsului finit. Are ca scop înfrumusețarea, obținerea luciului și tușeului plăcut, acoperirea defectelor și formarea stratului de suprafață ce protejează pielea în timpul purtării și îmbunătățește rezistența față de factorii externi (lumină, frecare, zgârieturi, apă).

Finisajele pieilor se remarcă prin noutatea efectelor: contrastant, antic, crăpat, șifonat, plisat, polizat, imprimat, lucios, mat, sidefat, cu tușeu mățos, cerat, anilină, semianilină, hidrofobizate, gama coloristică foarte variată sau imitații de piei de alte animale, obținute din piei bovine presate ce imită pielea de reptile (crocodil, piton, iguana), struț sau cangur, dacă sunt finisate corespunzător cu materiale ce le conferă caracteristicile estetice dorite.

Aproape toate tipurile de piei mari (bovine) și mici (ovine, caprine, reptile, pești etc.) se pot finisa în sortimente pentru încălțăminte, îmbrăcăminte, marochinărie, tapițerie de mobilă, auto, legătorie carte etc.

Finisarea se realizează cu sisteme disperse în compoziția cărora sunt utilizate următoarele materiale auxiliare: pigmenți, lianți, ceruri naturale și sintetice, conservanți, plastifianți, agenți de îngroșare, substanțe de umplere, substanțe odorizante, penetratori, solvenți. Finisarea se efectuează printr-un număr mare de tehnologii, care conduc la caracteristici diferite ale produsului finit.

Problemele prezente din industria de finisare a pieilor includ interdicțiile privind utilizarea sărurilor metalelor grele (crom, cadmiu, plumb, cobalt, mercur, nichel) în paste de pigmenți, a alchilfenolilor etoxilați ca agenți de dispersare a cerurilor, a formaldehidei și a altor agenți de reticulare toxici. Preocupările legate de mediu și de toxicitate au condus la noi alternative pentru industria materialelor auxiliare de finisare.

Pentru obținerea produselor ceroase se utilizează polimeri siliconici, derivați amidici ai acizilor grași C_{12} – C_{18} , produse rezultate prin esterificarea acizilor grași cu alcooli grași și compuși polimerici, produse pe bază de amestec de acizi grași C_{10} – C_{18} obținuți prin oxidarea parafinei etc.

În anumite faze ale procesului tehnologic de prelucrare a pieilor, pe suprafața semifabricatelor de piele finită și a confecțiilor pot apărea contaminări cu fungi și bacterii, care pot provoca deteriorarea prin degradarea grenului (pete, matizări etc.), micșorează rezistența mecanică și pot duce la îmbolnăviri datorate sporilor de mucegai sau bacteriilor și ciupercilor patogene ce pot provoca anumite micoze. Pentru prevenirea apariției și dezvoltării microorganismelor, se utilizează biocide în diferitele stadii de prelucrare a pieilor, care îmbunătățesc rezistența la atacul biologic și previn deteriorarea proprietăților mecanice și chimice ale pieilor. Biocidele utilizate în industria de pielărie (pe bază de beta-naftol, benzotiazol și derivați ai sulfonelor, compuși organici ai sulfului etc.) prezintă o anumită toxicitate pentru om și pentru mediul înconjurător, unele fiind interzise de directivele în vigoare (pentaclorfenolul, compușii fenolici polihalogenati). Cercetările din ultimii ani vizează înlocuirea totală sau parțială a biocidelor cu potențial toxic cu materiale ecologice.

În timpul utilizării sau depozitării produselor finite din piele și blană pot apărea, de asemenea, deteriorări din cauza factorilor externi și insectelor, efecte ce pot fi combătute ori corectate prin tratamente de finisare și de întreținere. Uleiurile esențiale, cunoscute pentru parfumul deosebit și pentru calitățile terapeutice, sunt foarte concentrate în compuși activ biologic cu diferite proprietăți: antiseptice, antibacteriene, imunostimulatoare etc. Acestea pot fi utilizate atât pentru parfumarea pieilor și blănurilor, cât și pentru protecția împotriva daunelor cauzate de fungi, bacterii și insecte.

■ **Scopul tezei de doctorat** este obținerea și caracterizarea unor sisteme disperse peliculogene ecologice pentru a fi utilizate ca materiale auxiliare în diferite stadii de finisare a pieilor naturale: paste de pigmenți, emulsii de ceruri, produse bactericide, fungicide și de parfumare, stabilirea tehnologiilor de finisare a pieilor (bovine, ovine, caprine) în diverse sortimente utilizând în sistemele disperse de finisare materialele auxiliare preparate și caracterizarea sortimentelor de piei finisate cu peliculă.

■ **Obiectivele părții experimentale** sunt următoarele:

- Obținerea și caracterizarea unor paste de pigmenți pentru finisarea pieilor naturale.
- Obținerea și caracterizarea unor emulsii de ceruri pentru finisarea pieilor naturale.
- Obținerea și caracterizarea unor produse bactericide și fungicide pentru finisarea pieilor naturale.
- Obținerea și caracterizarea unor produse pentru parfumarea pieilor naturale.
- Stabilirea tehnologiilor de finisare a pieilor naturale (bovine, ovine, caprine) în sortimente Box față naturală, respectiv Nappa utilizând materialele auxiliare obținute în sistemele disperse de finisare.
- Caracterizarea sortimentelor de piei naturale finisate cu peliculă.

4. MATERIALE ȘI METODE

4.1. Materiale

4.1.1. Materiale pentru prepararea pastelor de pigmenți

- Oxid roșu de fier (Pebeo, Franța), conținut Fe_2O_3 – 96%, densitate în vrac – $0,7\text{-}1,1 \text{ g/cm}^3$, absorbție de apă – 35%, g/g, dimensiuni particule – $0,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$.
- Oxid galben de fier (Pebeo, Franța), conținut Fe_2O_3 – 85%, densitate – $4,1 \text{ g/cm}^3$, absorbție de apă – 80% g/g, dimensiuni particule $0,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$.
- Oxid negru de fier (Nubiola, România), conținut Fe_3O_4 – 94%, densitate – $4,6 \text{ g/cm}^3$, absorbție de apă 32% g/g, dimensiuni particule $0,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$.
- Ulei de ricin (Happynatura, București), substanțe grase totale – 64%, vâscozitate cupă Ford Φ 6 – 57 s, indice saponificare – 14 mg KOH/g, indice aciditate – 9 mg KOH/g, indice iod – 92g 100/g ulei.
- Ulei de in (Pebeo, Franța), substanțe grase totale – 98%, vâscozitate cupă Ford Φ 6 – 26 s, indice saponificare – 245 mg KOH/g, indice aciditate – 3 mg KOH/g, indice iod – 131g 100/g.
- Ulei de mac (Pebeo, Franța), substanțe grase totale – 99%, vâscozitate Ford cupă Ford Φ 6 – 23 s, indice saponificare – 290 mg KOH/g, indice aciditate – 3 mg KOH/g, indice iod – 138g 100/g.
- Emulgator neionic – alcool lauric etoxilat cu 7 moli oxid de etilenă (Elton, București), punct topire – 15°C , punct aprindere peste 170°C , densitate – $0,97 \text{ g/cm}^3$ la 40°C , pH – 5-7, vâscozitate – 25 mPa x s.
- Liant acrilic – Bindex Brillant (Pebeo, Franța), emulsie albă omogenă, substanță uscată – 30,24 %, densitate – $1,085 \text{ g/cm}^3$, pH – 6,5, vâscozitate cupă Ford Φ 4 – 18 s, vâscozitate Hoppler – 6,89 cP.
- Emulsie de ceară, AGE 7, din ceară de albine, lanolină și monostearat de trietanolamină stabilizată cu alcool lauric etoxilat cu 7 moli oxid de etilenă, substanță uscată – 16%, pH (soluție 10%) – 7,0.

4.1.2. Materiale pentru prepararea emulsiilor de ceruri

- Ceară de albine (Happynatura, București), substanță solidă, miros specific, culoare galbenă, punct de topire $62\text{-}65^\circ\text{C}$.
- Lanolină (Medchim, București), substanță semisolidă, unsuroasă cu miros specific, de culoare galben-deschis, punct de topire $38\text{-}42^\circ\text{C}$.
- Stearină (Sterochemical, București), substanță solidă, cu miros specific de grăsime, de culoare albă, punct de topire $69\text{-}70^\circ\text{C}$.
- Trietanolamină (Stera Chemicals, București) – lichid incolor, punct de topire – $20\text{-}21^\circ\text{C}$, punct de fierbere – $277\text{-}279^\circ\text{C}$, densitate – $1,124 \text{ g/cm}^3$, indice de refracție – 1,4852.
- Emulgator neionic (Elton Corporation, București), alcool gras C_{12-14} etoxilat cu șapte moli oxid de etilenă, cu proprietățile din paragr. 4.1.1.
- Regulator de pH – soluție apoasă 10% de hidroxid de potasiu.

4.1.3. Materiale pentru prepararea unor produse bactericide și antifungice

- Ceară de albine (Happynatura, București), cu proprietățile din paragr. 4.1.2.
- Lanolină (Medchim, București), cu proprietățile din paragr. 4.1.2.
- Emulgator neionic (Elton Corporation, București), alcool gras C_{12-14} etoxilat cu șapte moli de oxid de etilenă, cu proprietățile din paragr. 4.1.1.
- Etanol (Chemical Company, Germania), densitate – $0,789 \text{ g/cm}^3$ la 20°C , punct de fierbere – 78°C , punct de topire -114°C , solubilitate în apă – în orice proporție.
- Ulei esențial de coriandru (Solaris Plant, București), care conține 74,17% linalool, 10,23% limonene, 7,86% α -pinen, 3,72% alcanfor etc.
- Ulei esențial de cedru (Solaris Plant, București), ce conține 37,25% tuiopsenă, 20,03% cedrenă, 20,79% cedrenol, cuparen etc.

4.1.4. Materiale pentru prepararea unor produse cu proprietăți de parfumare

- Ulei esențial de lavandă (Solaris Plant, București), ce conține 36,57% linalool, 35,60% acetat de linalil, 7,67% α -terpineol, alcanfor, carbitol, cineol etc.

- Ulei esențial de portocale (Solaris Plant, București), care conține 94,7% limonen.
- Etanol (Chemical Company, Germania), cu proprietățile din paragr. 4.1.3.
- Polietilen glicol 600 (Merck, Germania), densitate – 1,13 g/cm³ la 20°C, punct aprindere – 270°C, pH (10% soluție) – 4-7; punct topire – 17-22°C, higroscopic, temperatura de inflamabilitate – 380°C.
- Bromură de hexadecil-trimetil amoniu (Merck, Germania), solubilitate în apă – 3g/L, pH (10% soluție) – 5-7, punct de topire – 237-243°C, higroscopic.
- Emulgator neionic complet biodegradabil – alcool lauric etoxilat cu șapte moli de oxid de etilenă, cu proprietățile prezentate în paragr. 4.1.1.

4.2. Metode de analiză

S-au utilizat metode de analiză specifice fiecărei clase de materiale.

- **Pastele de pigmenți** s-au caracterizat prin substanță uscată, pH, vâscozitate relativă, putere de acoperire, rezistență la temperatură, comportare reologică, spectrometrie FT-IR, ATD și microscopie optică.
- **Caracterizarea cerurilor** s-a făcut prin cantitate de substanță uscată, pH, comportare reologică, spectrometrie FT-IR și microscopie optică.
- **Caracterizarea uleiurilor** a implicat determinarea cantității de substanță grasă, a pH-ului, vâscozității relative, indicelui de iod, de aciditate și de saponificare.
- **Caracterizarea lianților** s-a efectuat prin rezistențe mecanice ale peliculelor obținute din aceștia (rezistențe la alungire, tracțiune și sfâșiere), spectrometrie FT-IR, microscopie optică și electronică de baleiaj.
- **Caracterizarea uleiurilor esențiale** s-a efectuat prin spectrometrie FT-IR și gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS).
- **Caracterizarea pieilor finisate cu pelicule** a cuprins: rezistențe mecanice (tracțiune, sfâșiere, frecare umedă și uscată, alungire, călcare, lumină, radiații UV), microscopie optică și SEM, FT-IR, colorimetrie (CIE LAB) și analiză biologică.

5. OBȚINEREA UNOR MATERIALE AUXILIARE ECOLOGICE UTILIZATE CA SISTEME DISPERSE PENTRU FINISAREA PIEILOR

Materialele preparate fac parte din următoarele clase de auxiliari utilizați pentru prepararea dispersiilor apoase folosite la finisarea pieilor naturale: paste de pigmenți, emulsii de ceruri, produse cu proprietăți antifungice și antibacteriene și produse de parfumare.

5.1. Obținerea pastelor de pigmenți

Literatura de specialitate indică paste de pigmenți anorganici cu cazeină sau collagen, ce necesită fixarea stratului final de acoperire cu formaldehidă, sau liant acrilic și ulei de ricin ca plastifiant. [48-52]

Se propun recepturi pentru obținerea de paste cu mediu de dispersie apos stabile din componente ecologice: oxizi de fier (roșu, galben și negru), rășină acrilică ca mediu de dispersare a pigmentului, uleiuri vegetale rezistente la lumină și îmbătrânire ca plastifianți, emulsie de ceruri naturale și artificiale (ceară de albine, lanolină și stearină, obținută prin scindarea grăsimilor naturale) și emulgator neionic complet biodegradabil – alcool lauric etoxilat etoxilat cu 7 moli oxid de etilenă – ca agent de dispersare.

Liantul acrilic selectat este rezistent la lumină și are proprietăți de coloid protector. Deci s-au eliminat lianții proteici din compozițiile pastelor de pigmenți și deci reticularea cu formaldehidă, care este toxică.

Cel mai eficient agent de stabilizare a dispersiilor apoase – nonilfenolul polietoxilat, interzis pentru produsele industriale deoarece nu este biodegradabil, a fost înlocuit cu un agent de stabilizare complet biodegradabil – alcool lauric etoxilat cu 7 moli de oxid de etilenă.

Uleiurile de în și mac, utilizate ca plastifianți, măresc rezistența la îngălbenire în timp a peliculelor.

5.1.1.1. Caracterizarea componentelor utilizate pentru obținerea pastelor de pigmenți

Imaginile optice ale pulberilor de pigmenți s-au obținut cu stereomicroscopul Leica model S8AP0, cu surse de lumină rece prin fibră optică L2, cu trei trepte de intensitate. [228] Acestea indică geometrie acirculară a particulelor, dimensiuni ale aglomeratelor de 3,75-89,50 μm și a celor fin măcinate de 0,1-0,6 μm.

5.1.2.2. Obținerea pastelor de pigmenți

- **Pastele de pigmenți** maron roșcat – PPRF, galben ocru – PPGF și negru – PPNF) au presupus operațiile:
 - ◆ Amestecarea pigmentului pulbere cu emulsie de ulei vegetal (ricin, in, mac) și emulgator neionic
 - 25-35% pigment anorganic, 8-10% ulei vegetal emulsionat cu 0,8-1,0% alcool lauric polietoxilat.
 - ◆ Amestecarea intermediarului cu liant acrilic (Bindex Acrylic), emulsie de ceară AGE 7, emulgator și apă.
 - 35-40% rășină acrilică în care se dispersează pigmentul, 1-2% emulsie de ceară, 8-10% emulgator neionic complet biodegradabil și restul apă.
 - Sistemul dispers este supus agitării mecanice (60-80 rot/min), la 25-30°C, timp de 3-4 h.

Prin acest procedeu s-au obținut paste de pigmenți maron roșcat, galben ocru și negru, în variantele tehnologice prezentate în tabelul 5.4 pentru oxidul roșu de fier.

Tabelul 5.4. Variantele tehnologice de paste de pigmenți pe bază de oxid roșu de fier

Cantitate (%) / materiale	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Oxid roșu de fier	25	25	25	30	30	30	35	35	35
Liant acrilic	35	35	35	37,5	37,5	37,5	40	40	40
Alcool lauric etoxilat	8	8	8	9	9	9	10	10	10
Ulei de ricin	8	-	-	9	-	-	10	-	-
Ulei de in	-	8	-	-	9	-	-	10	-
Ulei de mac	-	-	8	-	-	9	-	-	10
Emulsie de ceară	1	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2
Apă	23	23	23	13	13	13	3	3	3

- ◆ Variante similare s-au preparat cu oxid galben și negru de fier (notate B1-B9, respectiv C1-C9).

5.2. Obținerea emulsiilor de ceruri utilizate pentru finisarea pieilor

Agenții de tușeu (emulsii de ceruri și uleiuri) se utilizează pentru finisaj gras, cerat sau mățos și pentru îmbunătățirea proprietăților fizice ale pieilor finisate. [231]

Emulsiile de ceruri ecologice obținute se utilizează în compoziția apretului final la finisarea pieilor naturale bovine, ovine, caprine, sau la finisarea celor de tip velur cu fața polizată, buffo ori nubuc, cu obținerea de tușeu ceros și rezistență bună la zgârieturi și apă.

Emulsia obținută conferă protecție de lungă durată, se aplică ușor și conține doar ingrediente naturale. Se poate utiliza și la finisarea articolelor de încălțăminte, marochinărie, îmbrăcăminte, tapițerie mobilă, auto etc. cu ornamente metalice, deoarece nu conține ioni de azotat sau sulfat care pot iniția oxidarea metalelor.

- **Emulsia de ceruri** s-a obținut prin emulsionarea în apă a 15-20% amestec de ceruri și 10% alcool lauric polietoxilat raportat la cantitatea de ceară, sub agitare mecanică (300-500 rot/min), la 60-80°C.
- ◆ Emulsia U/A obținută (notată **AGE 7**) s-a răcit sub agitare până temperatura mediului.
- ◆ Amestecul de ceruri conține: monostearat de trietanolamină, lanolină și ceară de albine în raportul 7/3/1.
- ◆ Monostearatul s-a obținut de trietanolamină prin esterificarea stearinei cu trietanolamină, raport masic acid gras/aminoalcool = 1,0/0,8-1,0; parametri de lucru: 120-140°C, agitare – 60-80 rot/min, timp – 4 h.
- ◆ Amestecul de ceruri s-a obținut prin fluidizarea lanolinei (la 50-60°C) și cerii de albine (la 80-90°C) pe baie de apă, în raportul 3/1; amestecul format din cele două ceruri fluide s-a răcit la 60°C.

5.3. Obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene pe bază de uleiuri și ceruri naturale

Cercetările vizează înlocuirea biocidelor cu potențial toxic cu materiale ecologice – uleiuri esențiale extrase din plante. [151-154] Acestea sunt amestecuri complexe de hidrocarburi alifaticе și aromatice, aldehide, alcooli, esteri și alți copuși și au proprietăți antioxidante, antibacteriene, antifungice, de parfumare etc.

5.3.1. Componentele utilizate pentru obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene

Ca produse cu proprietăți antifungice și antibacteriene s-au folosit uleiurile esențiale de coriandru, respectiv de cedru, recunoscute pentru asemenea proprietăți. [162]

Compoziția uleiurilor esențiale depinzând de factori de mediu: intensitatea și durata luminii, altitudine, sezon, sol și elementele nutritive, [242, 243] uleiurile s-au analizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectroscopie de masă – CG-SM, [244-246] iar cromatogramele sunt prezentate în figurile 5.1 și 5.2.

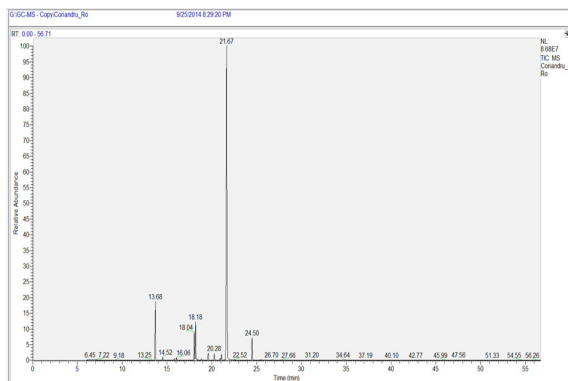


Figura 5.1. Cromatograma uleiului de coriandru

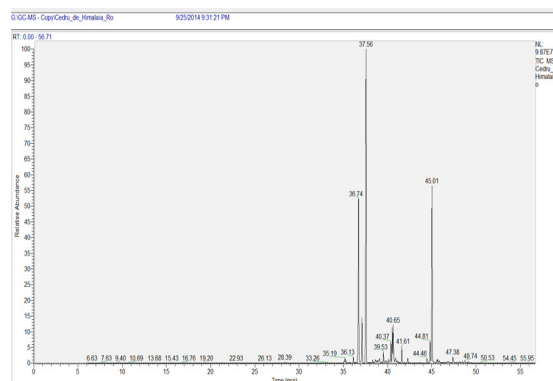


Figura 5.2. Cromatograma uleiului de cedru

♦ **Principalii compuși din uleiul esențial de coriandru** sunt: linalolul – 74,17 %, α -pinenul – 7,86% și camforul – 3,72%, care au proprietăți antibacteriene și antifungice.

♦ **Uleiul esențial de cedru conține:** tuiopsenă – 37,25% și cuparen – 9,47% cu proprietăți antibacteriene și antifungice, cedrenol – 20,79% și cedrenă – 20,03% cu proprietăți antimicrobiene drept compuși principali.

5.3.2. Obținerea produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene

• **Produsul cu proprietăți antifungice cu ulei esențial de coriandru (AF-C-1)** s-a obținut din 80% ulei, 10% emulsie de ceară, 5-10% etanol și 5-10% alcool lauric polietoxilat; amestecul s-a încălzit la 30-35°C sub agitare (60-80 rot/min), timp de 15-20 min.

♦ Emulsia de ceară s-a obținut din: 15-20% amestec de ceruri 1/3, 10% alcool lauric etoxilat față de cantitatea de ceară supusă emulsionării și apă sub agitare (300-500 rot/min), la 60-80°C.

♦ Amestecul de ceruri s-a obținut prin fluidizarea cerii de albine și lanolinei în raport 1:3 prin încălzire la 80-90°C și agitare 40-60 min (60-80 rot/min).

• **Produsul cu proprietăți antifungice cu ulei esențial de cedru (AF-C-2)** s-a obținut similar din 80% ulei esențial, 10% emulsie de ceară, 5-10% etanol și 5-10% alcool lauric polietoxilat.

5.4. Obținerea produselor cu proprietăți de parfumare pe bază de uleiuri esențiale

Compuși de parfumare din uleiul esențial de lavandă sunt: linalol – 36,57%, acetat de linalil – 35,60% și terpineol – 7,67%; uleiul esențial de portocale conține predominant limonene (94,7%) și cantități mici de pinen, linalol și acetat de linalil, ca și uleiul de lavandă.

• **Produsele pentru parfumarea pieilor naturale** s-au obținut la 30-35°C într-un balon de sticlă, sub agitare mecanică 15-20 min. S-a utilizat și o baie cu ultrasunete (Elmasonic S 15 H), în condițiile: 25°C și 10 min.

♦ Componente: 10-30% ulei de lavandă, 10-30% de portocale, 20% alcool etilic, emulgator, 9-10% polietilen glicol 600, 1% bromură de hexadecil-trimetil amoniu (emulgator cationic) și 0-39% apă deionizată.

♦ Produsele obținute s-au notat P- LP-1-3.

6. CARACTERIZAREA SISTEMELOR DISPERSE UTILIZATE PENTRU FINISAREA PIEILOR NATURALE

6.1. Caracterizarea prin analize fizico-chimice

6.1.1. Caracteristicile fizico-chimice ale pastelor de pigmenți

Pastele de pigmenți obținute au următoarele caracteristici fizico-chimice: substanță uscată – 40–45 %, pH (soluție 1:10) – 6,5-8,0, stabilitate în timp, fără depuneri sau separări de faze, etalare uniformă pe suprafața de depunere (placa de sticlă) și comparabilitate cu mostrele de referință (pastele din import).

6.1.3. Caracteristicile fizico-chimice ale emulsiilor de ceruri

Emulsiile de ceruri obținute (1-AGE 7 și 2-AGE 7) sunt fluide omogene, albe, cu 12 –19% substanță uscată, pH=7,0–7,3, vâscozitate cupă Ford Φ4 –12-27 s și densitate – 0,951-0,975 g/cm³.

6.1.4. Caracteristicile fizico-chimice ale produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene pe bază de uleiuri și ceruri naturale

Produsele preparate, AF-C-1 și AF-C-2, sunt fluide alb-gălbui, omogene, cu 11-18% substanță uscată, pH – 3,8-4,5, densitate – 0,805-0,820 g/cm³.

6.1.5. Caracteristicile fizico-chimice ale produselor cu proprietăți de parfumare pe bază de uleiuri esențiale

Produsele cu proprietăți de parfumare preparate – P-LP-1, P-LP-2 și P-LP-3 – sunt fluide alb-gălbui cu aspect omogen, cu 19-26% substanță uscată, pH – 5,2-6,2, densitate – 0,844-0,863 g/cm³, azot total – 0,39-0,57%.

6.3. Comportarea reologică a unora dintre sistemele apoase de finisare a pieilor naturale

6.3.1. Comportarea reologică a unor paste de pigmenți

Pastele de pigmenți pentru finisarea pieilor fiind fluide, se pretează măsurătorilor reologice. [280, 281]

6.3.1.1. Comportarea reologică staționară

Reogramele obținute pentru **pastele de pigmenți A1, A4 și A7**, ce conțin oxid roșu de fier, la mărirea (sus) și micșorarea (jos) vitezelor de forfecare sunt prezentate în figura 6.9a-c.

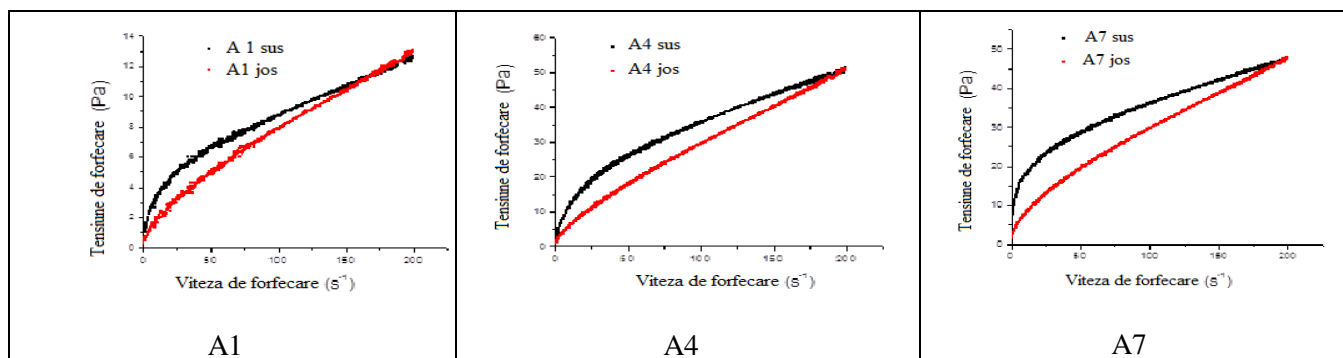


Figura 6.9.a-c. Reogramele obținute pentru pastele de pigmenți A1, A4 și A7 la mărirea (sus) și micșorarea vitezelor de forfecare (jos)

Reogramele arată că cele trei paste se comportă pseudoplastic, curgerea începe la tensiuni de forfecare mici, cuprinse între cca 2 și 5 Pa.s. Reogramele obținute la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare nu se suprapun, ci prezintă bucle de histerezis, adică cele trei paste sunt tixotrope. Acestea s-au modelat cu modelul Cross cu patru parametri, [287] utilizat frecvent pentru sistemele pseudoplastice, având avantajul de a oferi informații asupra vâscozității sistemului pe întregul domeniu de viteze de forfecare:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (C\dot{\gamma})^m} \quad (6.2)$$

unde η_0 și η_{∞} sunt valorile limită ale vâscozității aparente, la viteze de forfecare scăzute, respectiv ridicate, când vâscozitatea se apropie asimptotic de o valoare constantă, C – parametru ajustabil cu dimensiune de timp numit constantă de timp Cross și m – parametru ajustabil adimensional care reprezintă gradul de dependență al

vâscozității de viteza de forfecare, numit constanta de viteză Cross. Valoarea $1/C$ indică viteza de forfecare la care începe comportarea pseudoplastică.

Reogramele obținute pentru pastele de pigmenți B1 și B4, care conțin oxid galben de fier, la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare sunt prezentate în figura 6.10a, b.

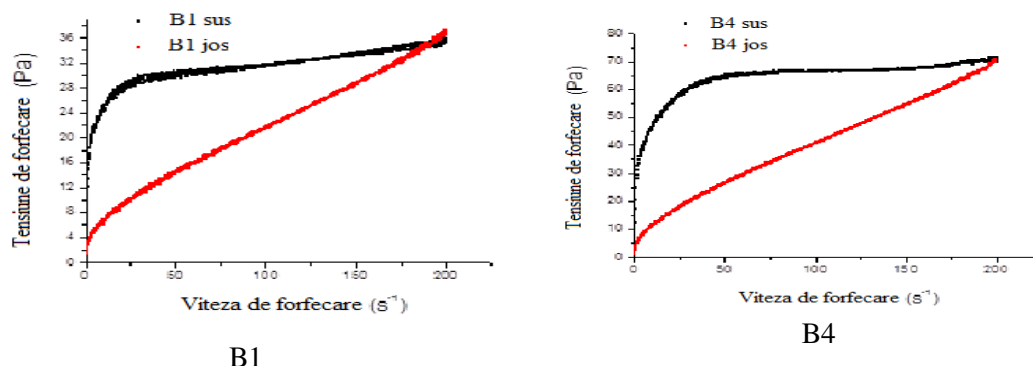


Figura 6.10.a, b. Reogramele pastelor de pigmenți B1 și B4 la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare

Pastele au, de asemenea, comportare pseudoplastică dependentă de timp de tip tixotrop. Buclele de histerezis au suprafețe mai mari decât cele anterioare, deci tixotropia acestora este mult mai accentuată.

Parametrii obținuți prin modelarea reogramelor din figurile 6.9 și 6.10 cu modelul Cross, atât la mărirea cât și la micșorarea vitezelor de forfecare, sunt prezentați în tabelul 6.8.

Tabelul 6.8. Parametrii obținuți prin modelarea reogramelor din figurile 6.9. și 6.10 cu modelul Cross

Sistem	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	$1/C$ (s ⁻¹)	m
A1 sus	$1,20 \pm 0,01$	$0,030 \pm 0,001$	$2,86 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,01$
A1 jos	$1,80 \pm 0,30$	$0,036 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,02$
A4 sus	$4,16 \pm 0,05$	$0,040 \pm 0,010$	$2,12 \pm 0,09$	$0,64 \pm 0,01$
A4 jos	$6,40 \pm 0,50$	$0,159 \pm 0,003$	$0,07 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$
A7 sus	$13,50 \pm 0,10$	$0,112 \pm 0,004$	$1,06 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,01$
A7 jos	$16,00 \pm 1,00$	$0,134 \pm 0,002$	$0,05 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$
B1 sus	$25,5 \pm 0,10$	~ 0	$0,86 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$
B1 jos	$19,6 \pm 0,5$	$0,114 \pm 0,001$	$0,07 \pm 0,004$	$0,72 \pm 0,002$
B4 sus	$37,5 \pm 0,40$	$0,100 \pm 0,010$	$1,37 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,06$
B4 jos	$27,0 \pm 1,0$	$0,240 \pm 0,002$	$0,09 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,004$

Tabelul arată că vâscozitățile la viteză de forfecare zero, η_0 , și la viteze de forfecare ridicate, η_∞ , cresc cu mărirea concentrației pigmentului atât la ridicarea, cât și la scăderea vitezelor de forfecare. În același timp, diferențele dintre valorile η_∞ obținute din reogramele înregistrate la creșterea vitezelor de forfecare sunt foarte mici, dovedind că pastele mai concentrate se pot aplica aproape la fel de ușor ca cele diluate.

Constantele de timp Cross scad cu mărirea concentrației pigmentului, indicând că viteza de forfecare la comportarea devine pseudoplastică este cu atât mai mică cu cât pasta este mai concentrată, cum era de așteptat pentru sisteme disperse polimerice. Comportarea tixotropă este de dorit, întrucât fluiditatea crește sub acțiunea tensiunii de forfecare, facilitând aplicarea, iar recăpătarea vâscozității inițiale după aplicare previne picurarea.

Figurile 6.9. și 6.10. evidențiază, de asemenea, faptul că suprafețele buclelor de histerezis cresc cu mărirea concentrației pigmentului, adică pastele devin mai puternic tixotrope.

Aria buclei de histerezis reprezintă o măsură a tixotropiei. [288]

Concluzii

- Pastele de pigmenți maron roșcat preparate – PPRF-A1, PPRF-A4 și PPRF-A7 – au comportare pseudoplastică, tixotropă, pe când pasta martor – Casicolor Brown nu este tixotropă.

- Pastele de pigmenți galben-ocru PPGF-B1 și PPGF-B4 se comportă pseudoplastic și tixotrop, la fel ca martorul Casicolor Ochre, dar tixotropia celor preparate este mult mai puternică, deci se aplică mai ușor.

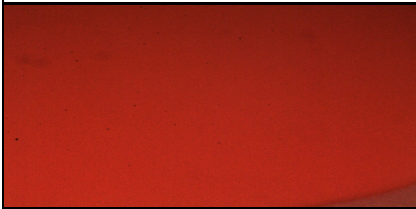
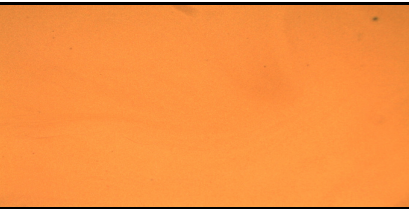
- Pastele de pigmenți B1 și B4 sunt mai vâscoase decât cele care conțin aceleași cantități de oxid de fier roșu, au comportare pseudoplastică mai proeminentă și buclele de histerezis au surafețe mult mai mari, ceea ce demonstrează că sunt mai tixotrope.
- Deși vâscozitățile la viteza de forfecare zero ale pastelor de pigmenți B1 și B4 sunt mult mai mari decât ale pastelor A1 și A4, cele la viteze de forfecare ridicate sunt comparabile, datorită tixotropiei mai pronunțate a pastelor de pigmenți B1 și B4.
- Vâscozitatea mai mare a pastelor de pigmenți cu oxid de fier galben se explică prin diferența de structură dintre cei doi oxizi: cel galben este un oxid (III) hidratat, în timp ce oxidul de fier roșu este unul anhidru; primul are capacitatea de a forma un număr mai mare de legături de hidrogen cu componentele pastei.
- Pastele de pigmenți negre preparate au comportare pseudoplastică, tixotropă, pe când martorul – Casicolor Black – se comportă slab pseudoplastic.

6.4. Analiza microscopică a materialelor auxiliare de finisare

6.4.1. Analiza pastelor de pigmenți prin microscopie optică

Imaginile de microscopie optică pentru pastele de pigmenți preparate s-au obținut cu stereomicroscopul Leica, la fel ca cele anterioare și sunt prezentate în tabelul 6.13.

Tabelul 6.13. Imaginile optice 20X ale pastelor de pigmenți preparate

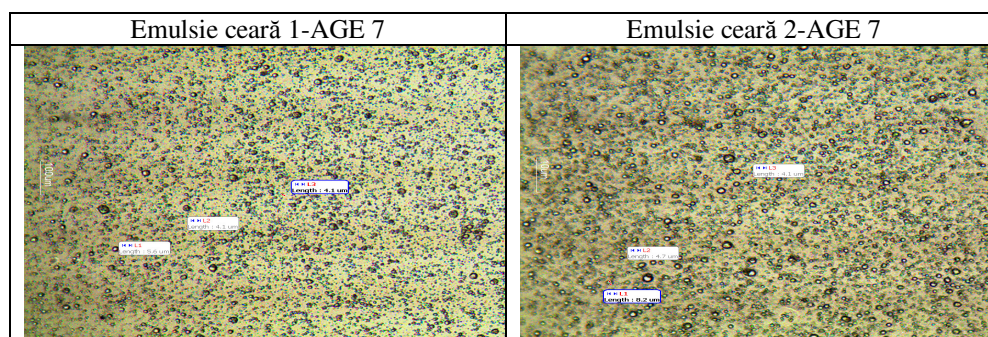
Oxid roșu de fier (PPRF)	Oxid galben de fier (PPGF)	Oxid negru de fier (PPNF)
		

Cu nuanțele obținute se pot face picturi moderne pe piele naturală.

6.4.2. Analiza emulsiilor de ceruri prin microscopie optică

Imaginile optice ale emulsiilor de ceruri s-au obținut cu același stereomicroscop (tabelul 6.16).

Tabelul 6.16. Imaginile optice 100X ale emulsiilor de ceruri preparate



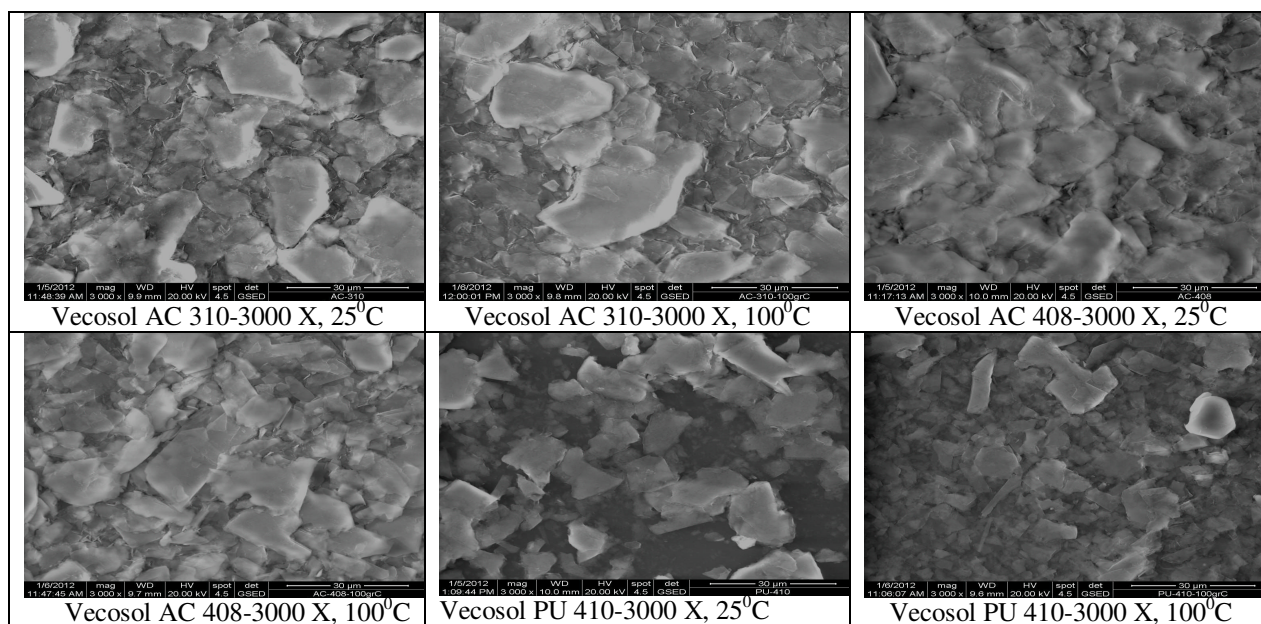
Concluzii

Emulsiile preparate sunt de tip U/A și au dimensiuni ale particulelor de 4-8 μm.

6.4.3. Analiza peliculelor de lianți prin microscopie electronică de scanare

Peliclele obținute din lianții acrilici și poliuretani utilizați s-au analizat prin SEM, la 25 și 100°C (temperatura de călcare a pieilor finisate). S-a observat direct topografia suprafețelor filmelor obținute prin evaporarea mediului din dispersii, utilizând un microscop ESEM QUANTA 200 echipat cu detector GSED, [298] la tensiunea de 20 KV. Imaginile 3000X sunt prezentate în tabelul 6.17.

Tabelul 6.17. Imaginile SEM ale peliculelor de lianți utilizați la finisarea pieilor la temperaturile și măririle specificate



Imaginile SEM demonstrează că mărirea temperaturii de la 25 la 100°C produce modificări ale aspectului peliculelor de finisare obținute din dispersii apoase acrilice și poliuretanice destinate finisării suprafeței pieilor. Acest lucru se datorează reticulării substanțelor pelculogene prin tratament termic și demonstrează că prin călcare se produce reticularea, care conduce la mărirea rezistențelor pieilor astfel finisate.

6.5. Caracterizarea materialelor auxiliare de finisare prin FT-IR

6.5.1. Caracterizarea pastelor de pigmenți

Filmele rezultate prin uscarea pastelor de pigmenți variantele A1, B1 și C1 din tabelul 5.4, precum și a trei cu culori apropiate produse de Triderma Germania: Casicolor Brown, Ochre și Black pe lamele de sticlă s-au analizat prin FT-IR, [299, 300] iar spectrele sunt prezentate în figurile 6.22., 6.24. și 6.26.

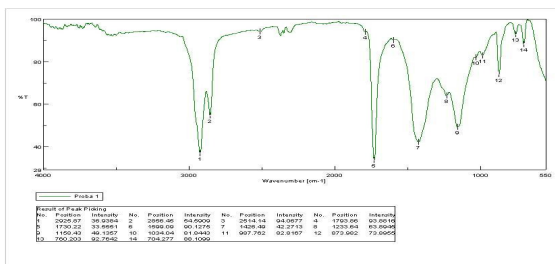


Figura 6.22. Spectrul FT-IR al filmului din pastă de pigment pe bază de oxid roșu de fier PPRF-A1

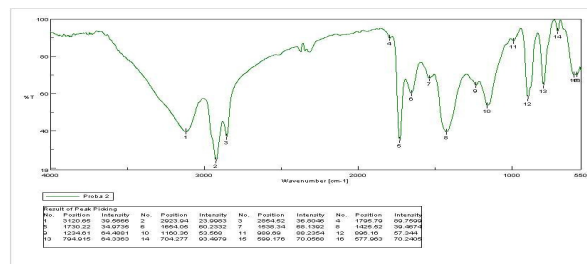


Figura 6.24. Spectrul FT-IR al filmului din pastă de pigment pe bază de oxid galben de fier PPGF-B1

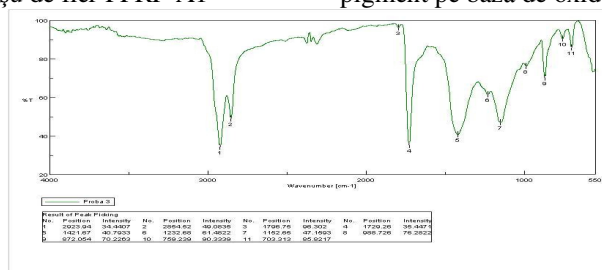


Figura 6.26. Spectrul FT-IR al filmului din pastă de pigment pe bază de oxid negru de fier PPNF-C1

Spectrele peliculelor obținute din paste de pigmenți preparate – figurile 6.22, 6.24 și 6.26 – prezintă benzile caracteristice polimerilor acrilici: [301] între 2925 și 2856, 1500 și 1426 și la cca 760 cm⁻¹ atribuite

vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică și de deformare ale grupelor CH_3 și CH_2 , o bandă intensă la $\approx 1730 \text{ cm}^{-1}$ tipică acrilatilor (întinderea grupelor carbonil din ester) și la $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ atribuită grupelor eter.

Peliclele pe bază de oxid roșu și negru de fier prezintă aceleași benzi, dar cea pe bază de oxid galben prezintă benzi suplimentare (figura 6.24): bandă relativ largă la 3120 cm^{-1} , slabă la 896 cm^{-1} și foarte slabă la 1538 cm^{-1} . În plus, benzile dintre 900 și 750 cm^{-1} sunt deplasate spre numere de undă mai mari, iar intensitățile cresc, ajungând la valori medii. Ținând seama că singura diferență dintre cele trei paste constă în oxizii de fier utilizați și că oxidul galben de fier este un oxid-hidroxid fier (III), aceste benzi se pot atribui doar legăturilor ce se pot stabili între acesta și polimer, celelalte componente aflându-se în cantități mult mai mici în paste.

Concluzii

- Spectrele FT-IR ale peliculelor obținute din pastele de pigmenți preparate prezintă benzile caracteristice liantului acrilic utilizat. Spectrul peliculei obținute din pasta ce conține oxid galben de fier arată că acest oxid se leagă de liantul acrilic.
- Spectrele FT-IR ale peliculelor preparate din pastele Casicolor Brown R și Casicolor Ochre demonstrează că liantul utilizat pentru acestea este, de asemenea, acrilic.
- Spectrul FT-IR al peliculei obținute din pasta Casicolor Black este complet diferit de al tuturor celorlalte paste, ceea ce înseamnă că și liantul este diferit.

6.5.2. Caracterizarea cerurilor

Emulsia de ceară 2-AGE 7 și cerurile componente s-au uscat pe lame de sticlă și peliclele obținute s-au analizat prin FT-IR, [299] cu același aparat ca pentru pastele de pigmenți.

6.5.2.1. Caracterizarea materialelor utilizate și a emulsiei de ceară

Spectrele FT-IR ale componentelor: ceară de albine, lanolină, monostearat de trietanolamină și al peliculei obținute după evaporarea mediului din emulsia de ceară-AGE 7 sunt prezentate în figura 6.28.

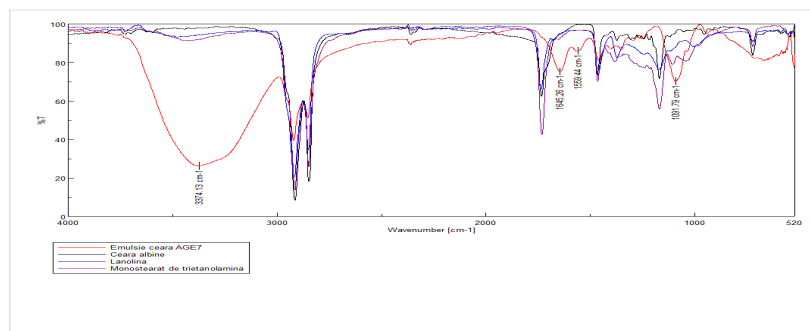


Figura 6.28. Spectrele FT-IR ale cerurilor componente și ale peliculei obținute din emulsia 2-AGE 7

Figura arată că ceara de albine și lanolina au benzi comune: două intense la cca 2920 , respectiv 2850 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică ale grupelor metil și metilen, una slabă în jur de 1730 cm^{-1} datorată întinderii legăturii $\text{C}=\text{O}$ din grupele ester, una și mai slabă la 1470 cm^{-1} și una foarte slabă la 720 cm^{-1} specifice compușilor ce conțin lanțuri alifaticе lungi, ceva mai intensă pentru ceara de albine, și banda de la cca 1170 cm^{-1} atribuită legăturilor $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, de asemenea mai intensă pentru ceara de albine. Monostearatul de trietanolamină prezintă toate benzile de mai sus, date de radicalul stearil, dar și o bandă de intensitate medie la $1169,5 \text{ cm}^{-1}$ care se datorează grupei amină terțiară din trietanolamină (întindere $\text{C}-\text{N}$). În spectrul peliculei obținute prin evaporarea emulsiei obținute din cele trei ceruri stabilizată cu alcool lauric etoxilat se regăsesc toate benzile menționate pentru componente, la care se adaugă banda intensă largă de la 3374 cm^{-1} datorată legăturilor de hidrogen formate de apa rămasă în peliculă, cea relativ slabă de la 1645 cm^{-1} – prezentă ca număr în stearat și atribuită întinderii $\text{C}=\text{O}$ din legăturile de hidrogen cuplată cu vibrația de întindere $\text{C}-\text{N}$, cea foarte slabă de la 1559 cm^{-1} care se poate datora întinderii COO^- din acidul stearic neutralizat în proporție de 33% din monostearatul de trietanolamină, cea slabă de la 1092 cm^{-1} , prezentă și în monostearatul de trietanolamină ca bandă foarte slabă, care se poate datora întinderii legăturilor $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ din grupele eterice ale emulgatorului.

Concluzii

- Spectrul peliculei obținute din emulsia de ceruri 2-AGE 7 conține toate benzile componentelor, precum și banda largă de la cca 3374 cm^{-1} datorată legăturilor de hidrogen formate de apa rămasă în peliculă.

6.5.2.2. Caracterizarea materialelor și a produselor cu proprietăți antifungice și antibacteriene

Spectrele FT-IR ale componentelor produsului antifungic AF-C-1, ce conține ulei de coriandru, ceară de albine, lanolină și ale peliculelor obținute din acestea prin evaporare sunt prezentate în figura 6.29.

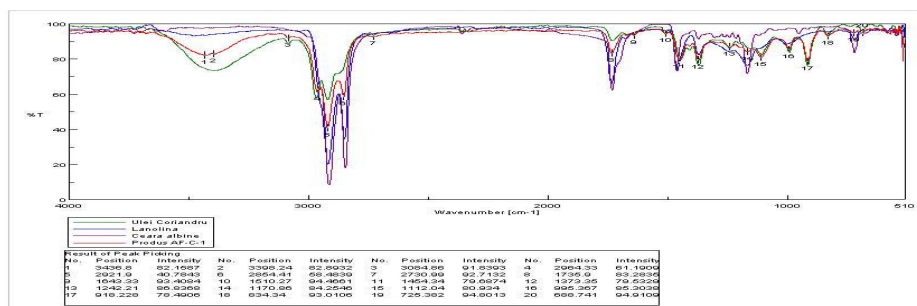


Figura 6.29. Spectrele FT-IR suprapuse ale uleiului de coriandru, cerurilor și ale peliculei obținute din produsul antifungic și antibacterian AF-C-1

Spectrul produsului AF-C-1 conține toate benzile componentelor: bandă intensă la cca 2922 cm^{-1} și mai slabe la cca 2964 și 2854 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică ale grupelor metil și metilen din uleiul de coriandru, ceara de albine și lanolină; o bandă slabă în jur de 1736 cm^{-1} datorată întinderii legăturii C=O din grupele ester, două benzi mai intense la 1454 și 1373 cm^{-1} specifice compușilor ce conțin lanțuri alifatic lungi, și cea de la cca 1112 cm^{-1} atribuită legăturilor C-O-C din grupele eter.

Concluzii

- Spectrele FT-IR ale peliculelor obținute prin evaporarea mediului de dispersie din produsele antifungice și antibacteriene AF-C-1 și AF-C-2 conțin toate benzile componentelor, cu intensități diferite, determinate de proporțiile în care au fost utilizate.

6.5.3. Caracterizarea produselor cu proprietăți de parfumare obținute

Spectrele FT-IR ale uleiului de lavandă și de portocale și ale peliculei obținute din produsul de parfumare P-LP-1 sunt prezentate suprapuse în figurile 6.31.

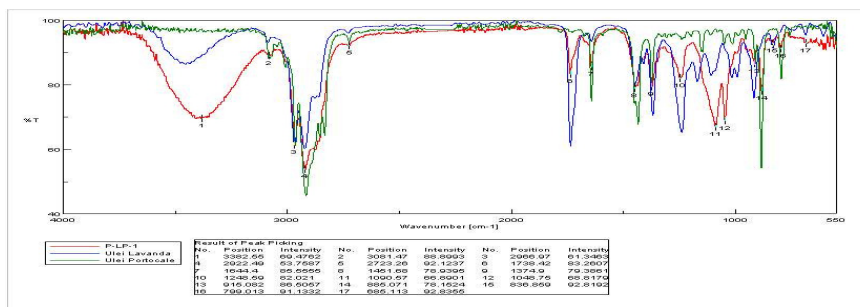


Figura 6.31. Spectrele pentru uleiurile esențiale și pelicula obținută din produsul de parfumare P-LP-1

Concluzii

- Spectrele peliculelor produselor de parfumare P-LP-1-3 conțin benzile uleiurilor esențiale care au fost utilizate, mai intense sau mai slabe, în funcție de proporțiile utilizate.

6.6. Caracterizarea peliculelor de finisare prin analiză termică

Materialele auxiliare utilizându-se pentru acoperirea cu peliculă a unor sortimente de piele sau blană, pentru determinarea stabilității termice a peliculelor, care se calcă la 100°C, s-au preparat dispersii apoase cu următoarele compoziții: 10% pastă de pigment PPRF-A6, PPGF-B6 sau PPNF-C6, 3% emulsie de ceară AGE 7, 30% dispersie acrilică și 57% apă, precum și dispersiile pastelor Casicolor Brown, Ochre ori Black. Peliculele s-au preparat prin depunere pe plăci de sticlă și uscare la aer și s-au notat: Probă 1-3, respectiv Martor 1-3.

Curbele TG și DTA pentru Proba 1 și Martorul 1 efectuate cu aparatul Perkin Elmer STA 6000, în intervalul 50-850°C, în aer, viteză de încălzire 10°C/min [302] sunt prezentate în figurile 6.37 și 6.38.

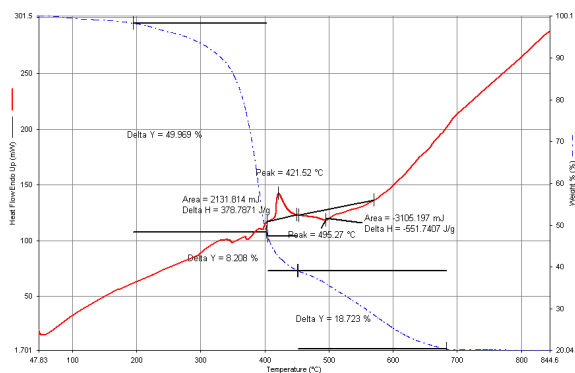


Figura 6.37. Curbele TG și DTA Proba 1

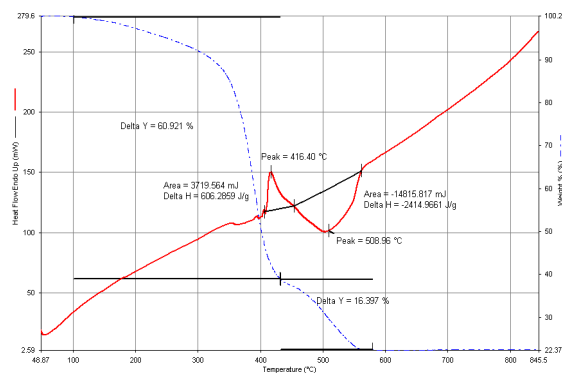


Figura 6.38. Curbele TG și DTA Martor 1

Peliclele probă diferă doar prin oxidul de fier utilizat la prepararea pastelor. În schimb, componentele pastelor de pigmenți utilizate ca martor nu sunt cunoscute, reprezentând secret de firmă. În compoziția dispersiilor obținute cu aceste paste predomină componentele cunoscute (pasta de pigmenți este doar 10% din compoziția dispersiei pentru filme, iar cantitatea însumată de dispersie acrilică și emulsie de ceară – care conțin componentele organice ce se descompun termic în intervalul de temperatură utilizat – este de 3,3 ori mai mare). În toate peliclele predominant este polymerul din dispersia acrilică, introdusă în proporție de 30%.

Până la 600-700°C se elimină apa din pelicle și se descompun componentele organice din compoziție: polymerul acrilic formator de peliculă (din dispersia acrilică), cel acrilic din pasta de pigmenți, componentele fazei disperse din ceară, agentul de stabilizare a emulsiei, aditivii pentru dispersarea pigmenților și plastifianții. Dacă între componentele menționate și pigmenți nu există interacțiuni în peliculă, curbele TG și DTA ale celor trei pelicle trebuie să fie asemănătoare. Curbele obținute pentru peliclele Proba 1-3 arată însă că degradarea celor trei pelicle nu decurge identic: are loc în trei etape pentru Proba 1 și în două etape pentru celelalte două.

Pentru a evidenția diferențele, în tabelul 6.12 sunt prezentate valorile parametrilor ce descriu degradarea termică: pierderile de masă, Δm %, din curbele TG și temperaturile maximelor din curbele DTG – T_{max} .

Tabelul 6.12. Valorile parametrilor obținuți pentru degradarea termică a peliclelor analizate

Caracteristica/ Proba	Desorbția apei (denaturare)			Degradare termo-oxidativă	
	Δm	T_{max} (DTG)	T_{max} (DTA)	T_{max} (DTG)	T_{max} (DTA)
	%	°C	°C	°C	°C
Proba 1	76,90				
Etapa I	49,969	200	350; 370; 390 – endo		
Etapa a II-a	8,208			400	421,52 – exo
Etapa a III-a	18,723			450	495,27 – endo
Martor 1	77,32				
Etapa I	60,921	100	360 – endo 416,40 – exo		
Etapa a II-a	16,397			430	508,96 – endo
Proba 2	77,50				
Etapa I	59,183	100	350 – exo 410 – endo 421,23 – exo		
Etapa a II-a	18,308			430	441,50 – endo
Martor 2	79,70				
Etapa I	57,28	140	384,11 – exo		
Etapa a II-a	22,40			430	460 – exo 530 – endo
Proba 3	95,40				
Etapa I	63,475	110	401,04 – exo		
Etapa a II-a	31,912			430	630 – endo
Martor 3	67,50				
Etapa I	54,435	120	392,99 – exo		
Etapa a II-a	13,066			430	510 – endo

Figura 6.37 arată că **Proba 1** se degradează în trei etape și prezintă următoarele pierderi de masă: 49,969% în prima, la temperaturi cuprinse între 200 și 400°C – datorate ruperii lanțurilor principale ale polimerilor acrilici, [303] 8,21% în cea de a doua, în intervalul 400-450°C și 18,723% în cea de a treia etapă, între 450 și 690°C, în ultimele două având loc eliminarea unor grupe funcționale. Totalul pierderilor este de 76,9%, la care se adăugă eliminarea apei (48-200°C), de cca 2%, și reziduul de 20,04%. Viteza de descompunere este maximă între 370 și 400°C. Cele trei peak-uri endoterme de la 350, 370 și 390°C se datorează unor tranziții ce se produc în polimerii din peliculă, iar cel exoterm – degradării termo-oxidative. **Proba 2** nu conține practic apă și se degradează în două trepte: scindare lanțurilor între 100 și 430°C – 59,2% și 18,3% în treapta a doua, între 430 și 620°C. Pierderile totale sunt de 77,5%, iar reziduul – 22,5%. Viteza de descompunere este maximă între 380 și 400°C. Intervalul de temperatură mai larg în care se rup lanțurile se explică prin interacțiunile prin grupele oxidril polimeri dintre și oxidul galben de fier. Picurile enoterme și exoterme au aceleași cauze ca pentru pelicula anterioară. **Proba 3** prezintă o pierdere de masă de 63,474% în prima etapă, între 110-430°C și de 31,912% în cea de a doua, în intervalul de temperatură 430-730°C, totalul este 95,4%, iar reziduul – 4,263%. Rezistențele termice sunt diferite: Proba 3 prezintă cea mai mare rezistență, iar Proba 2 cea mai redusă, cu peste 100°C mai redusă decât pentru Proba 3, descompunerea încetând la 620°C.

Peliclele martor prezintă curbe TG și DTA diferite de ale peliclele probă. **Martorul 1** se descompune în două etape, pierderea de masă în prima este de 60,921% și are loc între 100 și 430°C, iar în a doua de 16,397% și se produce între 430 și 580°C, cu un total de 77,32%. Reziduul este 22,37%, iar pelicula nu conține practic apă. Temperatura maximă de descompunere este cuprinsă între 370 și 400°C, ca și pentru Proba 1. **Martorul 2** se descompune, de asemenea, în două etape: 140-430°C cu o pierdere de masă de 57,281% și 430-580°C cu pierdere de 22,397%, cu un total de 79,7%; reziduul este 18,3%, iar apa este absentă. **Martorul 3** se descompune tot în două etape: între 120 și 430°C, pierdere de masă 54,43%, și între 430 și 580°C – de 13,1% și însumează 67,5%. Reziduul este de 23%, iar pierderea de apă, de cca 1%, are loc în intervalul 46-112°C.

Concluzii

- Parametrii degradării termice arată că peliclele ce conțin paste de pigmenți preparate sunt mai rezistente decât cele cu paste martor; toate peliclele sunt suficient de rezistente pentru a proteja pielea finisată.

7. SORTIMENTE DE PIELE NATURALĂ OBTINUTE CU SISTEMELE DISPERSE DE FINISARE PREPARATE

7.1. Tehnologiile de finisare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală utilizând paste de pigmenți și ceara pentru tușeu preparate

- Tehnologia cadru** de finisare uscată a pieilor bovine în sortimente Box față naturală, negru și color este redată în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Tehnologia cadru de finisare uscată a pieilor bovine Box față naturală negru și color

Operația	Compoziție dispersie/mod aplicare
Aplicarea dispersiei I (grund)	100 g/L pastă de pigment 30 g/L emulsie apoasă de ceară 300 g/L dispersie apoasă acrilică, sau 150 g/L dispersie apoasă acrilică și 150 g/L dispersie apoasă poliuretanică, sau 200 g/L dispersie apoasă acrilică și 100 g/L dispersie apoasă poliuretanică 570 g/L apă Aplicare prin pulverizare (2 treceri dispersie I)
Călcarea intermediară	În presă hidraulică cu placa oglindă sau ceață, parametri: - temperatura – 50-60°C; presiunea – 50-100 atm
Aplicarea dispersiei I	Prin pulverizare (2-3 treceri dispersie I)

Aplicarea apretului final (fixarea)	Emulsie/dispersie cu compoziția: 700 g/L emulsie apoasă de nitroceluloză, acrilică sau poliuretanică 20 g/L emulsie apoasă de ceară pentru tușeu 280 g/L apă Aplicare prin pulverizare (2 treceri apret final)
Călcarea finală	În presă hidraulică cu placa oglindă, parametri: - temperatura – 70-80°C; presiunea – 50-100 atm

● **Variantele tehnologice de finisare** a pieilor bovine în sortimente Box față naturală cu paste de pigmenți maron roșcat, notate F1-F10, sunt prezentate în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3. Variantele tehnologice de finisare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală cu paste de pigmenți maron roșcat

Componentă/Cantitate (g/L)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
PPRF-A4	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
PPRF-A5	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-
PPRF-A6	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
Casicolor Brown R	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
Vecosol AC 310	150	150	150	150	150	150	150	150	100	-
Vecosol AC 408	150	-	150	-	150	-	150	-	100	-
Vecosol PU 410	-	150	-	150	-	150	-	150	100	-
Medacril EFP33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300
Roda wax Mono	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Apă	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570

Variante similare au fost preparate și cu pastele de pigmenți galben ocru și neagră, iar probele obținute s-au notat F11-F20, respectiv F21-F30.

● **Aplicarea apretului final** (fixarea peliculelor depuse pe stratul dermic) s-a efectuat în trei variante de fixare: FN –nitrocelulozică, FA – acrilică și FP – poliuretanică, prezentate în tabelul 7.4.

Tabelul 7.4. Variantele tehnologice de fixare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală

Componente apret final (g/L)/Variantă	FN	FA	FP
Roda lac 93	700	-	-
Medacril EFP34	-	700	-
Roda pur 5011	-	-	700
Emulsie ceară 2-AGE 7	20	20	20
Apă	280	280	280

Majoritatea probelor conțin în apretul final 20g/L emulsie de ceară 2-AGE 7, cantitate utilizată în mod curent pentru îmbunătățirea tușeului final al peliculelor de finisare. Probele F9-F10 conțin în apretul final 20g/L emulsie de ulei silionic Roda Feel KTA (martor).

7.3. Tehnologii de finisare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală și Napa ovine utilizând materialele antifungice și antibacteriene preparate

Testarea produselor antifungice AF-C-1 și AF-C-2 s-a efectuat urmărind dezvoltarea mușgaiului în funcție de tratamentul aplicat prin intermediul rezistenței la mușgăire în condiții de contaminare simulată.

Tehnologia cadru de finisare uscată a pieilor bovine în sortimente Box față naturală maron roșcat și negru este cea din tabelul 7.2, iar a pieilor ovine în sortimente Napa maron roșcat și negru din tabelul 7.6.

Apretul final s-a aplicat în varianta FP prezentată în tabelul 7.4. Probele de piele finisate s-au tratat suplimentar cu apret final în compoziția căruia s-au utilizat produsele AF-C-1 și AF-C-2 în diferite proporții.

Variantele tehnologice de tratare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală și Napa ovine pentru probele tratate cu produsele cu efect antifungic s-au notat AF1-AF40. O parte sunt prezentate în tabelul 7.8.

Tabelul 7.8. Variantele tehnologice de tratare a pieilor bovine în sortimente Box față naturală și Napa ovine

Proba	Compoziția apretului final	Sortimente de piele tratate
AF 1	1000 g/L produs AF-C-1	Box maron finisat cu peliculă
AF 7	1000 g/L produs AF-C-1	Napa maron nefinisată (tratată pe partea velurată)
AF 8	1000 g/L produs AF-C-2	Box maron finisat cu peliculă
AF 14	1000 g/L produs AF-C-2	Napa maron nefinisată (tratată pe partea velurată)
AF 17	400 g/L produs AF-C-1 400 g/L produs AF-C-2 200 g/L Roda pur 5011	Box maron finisat cu peliculă
AF 18	400 g/L produs AF-C-1 400 g/L produs AF-C-2 200 g/L Roda pur 5011	Box negru finisat cu peliculă
AF 19	400 g/L produs AF-C-1 400 g/L produs AF-C-2 200 g/L Roda pur 5011	Box negru nefinisat (tratat pe partea velurată)
AF 20	400 g/L produs AF-C-1 400 g/L produs AF-C-2 200 g/L Roda pur 5011	Napa maron nefinisată
AF 21	750 g/L produs AF-C-1 250 g/L Roda pur 5011	Box maron finisat cu peliculă
AF 22	750 g/L produs AF-C-1 250 g/L Roda pur 5011	Box negru finisat cu peliculă
AF 23	750 g/L produs AF-C-1 250 g/L Roda pur 5011	Box negru nefinisat (tratat pe față)
AF 26	650 g/L produs AF-C-1 350 g/L Roda pur 5011	Box maron nefinisat (tratat pe față)

Dezvoltarea în timp al tulpinii de *Aspergillus niger* pe eșantioanele de piele analizate, respectiv imaginile macroscopice ale probelor tratate cu produsele AF-C-1 și AF-C-2, sunt prezentate în subcapitolul 8.5.

7.4. Tehnologii de finisare a pieilor ovine în sortimente Napa față naturală utilizând materialele cu proprietăți de parfumare preparate

Probele de piele finisate s-au tratat suplimentar cu apret final în compoziția căruia s-au utilizat produsele P-LP-1-P-LP-3 în diferite proporții.

Unele variante tehnologice de tratare a pieilor ovine în sortimente Napa îmbrăcămintă utilizate pentru probele PP1-PP15 efectuate (piei parfumate) sunt prezentate în tabelul 7.9.

Tabelul 7.9. Variantele tehnologice de tratare a pieilor ovine în sortimente Napa

Proba	Compoziția apretului final
PP1	500 g/L Roda pur 5011 și 500 g/L produs P-LP-1
PP4	200 g/L Roda pur 5011 și 800 g/L produs P-LP-1
PP5	1000 g/L produs P-LP-1
PP6	500 g/L Roda pur 5011 și 500 g/L produs P-LP-2
PP9	200 g/L Roda pur 5011 și 800 g/L produs P-LP-2
PP10	1000 g/L produs P-LP-2
PP11	500 g/L Roda pur 5011 și 500 g/L produs P-LP-3
PP14	200 g/L Roda pur 5011 și 800 g/L produs P-LP-3
PP15	1000 g/L produs P-LP-3

Gradele de parfumare ale pieilor tratate cu produsele P-LP-1 – P-LP-3, sunt date în subcapitolul 8.6.

8. CARACTERIZAREA SORTIMENTELOR DE PIELE FINISATE UTILIZÂND SISTEMELE DISPERSE PREZENTATE

8.2. Caracterizarea prin metode mecanice

Caracteristicile fizico-mecanice ale sortimentelor de piele finisată s-au determinat conform standardelor: alungire la sarcina de 10 N/mm² (%) și rezistență la tracțiune la rupere (N/mm²) – SR EN ISO 3376:2012; rezistență la sfâșiere (N/mm) – SR EN ISO 3377:2012; rezistență la flexiuni repetate, număr de flexiuni – SR EN ISO 5402:2012; rezistență la călcare (°C) – STAS 7047:1998; rezistență la lumină (note 1-8) – SR EN ISO 105-B02:2003; rezistență la frecare uscată și umedă (note 1-5) – SR EN ISO 11640:2002.

8.2.1. Testarea pieilor finisate

Utilizarea pastelor de pigmenți maron roșcat în stratul de grund și a emulsiei de ceară AGE 7 în apretul final nitrocelulozic, poliacrilic sau poliuretanic a condus la rezultatele prezentate în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3. Caracteristicile mecanice ale sortimentelor de piele Box față naturală bovine obținute utilizând paste de pigmenți de culoare maron roșcat și apret nitrocelulozic, poliacrilic sau poliuretanic

Proba/Caracteristica	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Nitrocelulozic										
Alungire la sarcina de 10 N/mm ² , %	27	28	28	28	27	28	28	30	27	28
Rezistență tracțiune la rupere, N/mm ²	24,9	24,3	24,1	25,2	23,8	25,2	23,3	23,8	24,9	24,1
Rezistență sfâșiere, N/mm	42,7	43,8	45,3	46,7	46,5	48,8	43,3	44,9	42,7	42,4
Rezistență flexiuni repetate, număr	200.000	200.000	200.000	205.000	200.000	210.000	200.000	200.000	200.000	180.000
Rezistență frecare uscată și umedă, nota	5/4 4/3	5/4 4/3-4	5/4 4/3	5/4 4/3-4	5/4-5 4/3	5/4-5 4/3-4	5/4 4/3	5/4 4/3	5/5 5/4-5	5/4-5 4/4
Poliacrilic										
Alungire la sarcina de 10 N/mm ² , %	28	28	27	28	27	28	28	30	28	27
Rezistență tracțiune la rupere, N/mm ²	25,0	24,8	24,6	25,8	24,2	25,8	24,4	24,9	2,8	25,8
Rezistență sfâșiere, N/mm	44,5	44,1	45,8	47,2	47,4	49,1	43,5	45,4	42,2	42,0
Rezistență flexiuni repetate, număr	200.000	205.000	200.000	205.000	210.000	220.000	200.000	200.000	200.000	180.000
Rezistență frecare uscată și umedă, nota	5/4 4/3	5/4 4/3-4	5/4 4/3-4	5/4 4/3-4	5/4-5 4/3-4	5/4-5 4/3-4	5/4-5 4/3-4	5/4-5 4/3-4	5/4-5 5/4	5/4-5 4/4
Poliuretanic										
Alungire la sarcina de 10 N/mm ² , %	28	28	27	28	27	28	28	30	28	27
Rezistență tracțiune la rupere, N/mm ²	25,7	25,2	25,6	26,3	25,7	26,2	25,4	25,5	24,8	25,8
Rezistență sfâșiere, N/mm	50,4	51,9	52,2	52,5	53,5	54,1	50,2	50,7	47,4	47,4
Rezistență flexiuni repetate, număr	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000	250.000
Rezistență frecare uscată și umedă, nota	5/4 4/3-4	5/5 4/3-4	5/4 4/4	5/5 5/4	5/5 5/5	5/5 5/5	5/5 4/4	5/5 4/4-5	5/4-5 5/4	5/4-5 4/4

Concluzii

- Probele de piele finisate cu pastele de pigmenți și cerurile preparate – Box față naturală și Nappa – se încadrează în limitele prevăzute în standardele în vigoare privind analizele chimice și fizico-mecanice.
- Pieile Nappa au rezistențe la flexiuni mult mai scăzute decât Box; alungirile la sarcina de 10 N/mm² pentru pieile Nappa sunt mai mari decât pentru Box cu aproximativ 60%, iar valorile rezistenței la tracțiune la rupere și a rezistenței la sfâșiere sunt mai mici decât cele ale pieilor Box; rezistențele la călcare, precum și la frecare uscată și umedă sunt apropiate pentru sortimentele Nappa și Box.

8.2.2. Testarea pieilor finisate îmbătrânite artificial

Pieile finisate s-au îmbătrânit artificial și s-au testat conform standardului ISO 17228/2006. [315-320]

S-au determinat caracteristicile mecanice ale sortimentelor de piele finisate în aceleași variante, Box față naturală și Nappa, dar îmbătrânite artificial, iar notațiile utilizate sunt următoarele:

- IT1 – îmbătrânirea pieilor la temperatura de 50⁰C timp de 7 zile;
- IT2 – îmbătrânirea pieilor la temperatura de 70⁰C timp de 7 zile;
- IL – îmbătrânirea pieilor la lumină artificială (Xenotest) timp de 7 zile.

Concluzii

▪ Caracteristicile mecanice ale probelor îmbătrânite termic, dependente de temperatura tratamentului termic, sortimentul de piele și tipul de apret final, sunt inferioare celor pentru pieile neîmbătrânite.

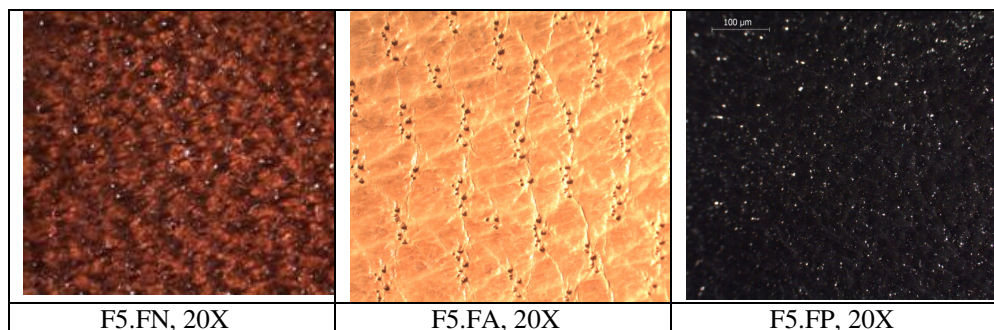
▪ Pieile finisate utilizând pastele de pigmenți preparate și apret poliuretanic sau acrilic au pentru rezistența la lumină după îmbătrânire artificială IL notele cele mai mari (8 pe o scară de la 1 la 8), iar cele finisate cu apret nitrocelulozic au note de 7 sau între 7 și 8.

8.3. Analiza microscopică a sortimentelor de piele obținute

8.3.1. Analiza prin microscopie optică

Pentru sortimentele de piele Box față naturală bovine și Nappa ovine finisate cu cele trei paste de pigmenți și emulsia de ceară 2-AGE7 utilizând apreturile specificate s-au obținut imaginile din tabelul 8.17.

Tabelul 8.17. Imaginile optice înregistrate pentru sortimentul Box față naturală bovine finisat cu pastele de pigmenți și cerurile indicate



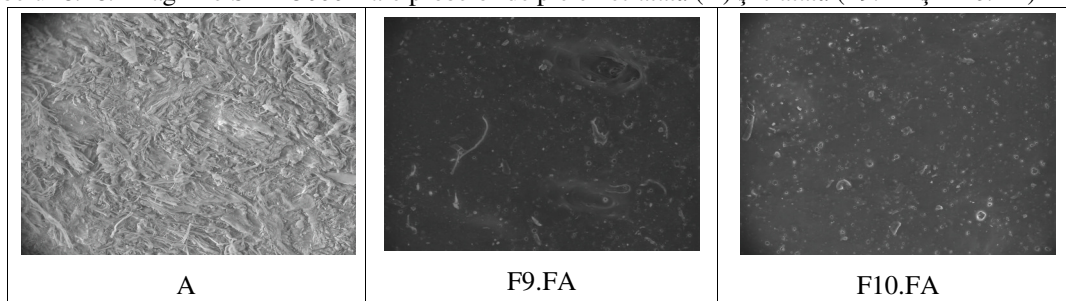
8.3.2. Analiza prin microscopie electronică

Studiul morfologic s-a efectuat prin observarea directă a topografiei suprafeței pentru probele de piele netratată Crust maron roșcat tăbăcită mineral, finisată umed prin retanare, ungere și vopsire de fond (A) și tratată cu AC310+AC408+PU410+AC34 – F9.FA și cu AC33+AC34 – F10.FA. Imaginile SEM 3000X obținute cu microscopul electronic ESEM QUANTA 200 sunt prezentate în tabelul 8.18. [321]

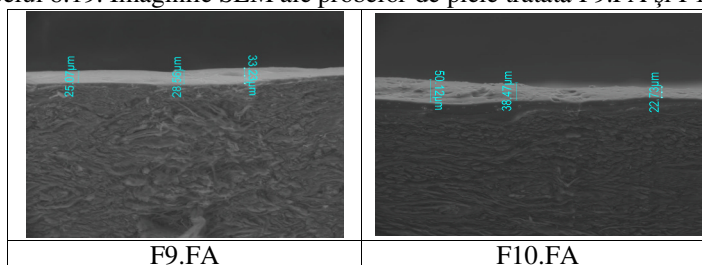
După cum se vede în tabel, suprafața pielii netratate este compactă și contractată (A). În schimb, suprafețele probelor de piele acoperite cu agenții de finisare studiați sunt netede și uniforme, deci tratamentul pare să aibă proprietatea de a închide porii pielii. Aceste dovezi sunt mai pronunțate în microfotografiile care arată secțiunile transversale ale probelor de piele tratată prezentate în tabelul 8.19.

Agentul de finisare s-a identificat ca zona strălucitoare. Grosimea probelor nu este constantă, iar cele două probe au grosimi diferite. Astfel, valorile pentru proba F9.FA sunt mai mari decât în cazul probei F10.

Tabelul 8.18. Imaginile SEM 3000X ale probelor de piele netratată (A) și tratată (F9.FA și F10.FA)



Tabelul 8.19. Imaginile SEM ale probelor de piele tratată F9.FA și F10.FA



Concluzii

- Imaginile de microscopie optică obținute pentru sortimentul Box față naturală bovine finisat cu paste de pigmenți și cerurile preparate arată pelicule de finisare etalate uniform pe suportul dermic.
- Imaginile de microscopie electronică obținute pentru sortimentele Box față naturală bovine finisate cu paste de pigmenți Roda Casicolor Brown R, lianți acrilici sau amestecuri de lianți acrilici și poliuretani în stratul de bază și apret final acrilic arată pelicule de finisare netede și uniforme.

8.4. Analiza spectrală FT-IR a sortimentelor de piele obținute

Spectroscopia FT-IR s-a utilizat pentru a caracteriza peliculele polimerilor acrilici, uretanici și nitrocelulozici utilizați în procesul de finisare și probele de piele netratate și tratate cu agenți de finisare. [322]

8.4.1. Caracterizarea peliculelor de polimeri poliuretani și acrilici

Ca agenți de finisare ecologici pentru acoperirea suprafeței pieilor naturale s-au utilizat polimerii acrilici sau amestecurile de polimeri acrilici și poliuretani din cap. 7.

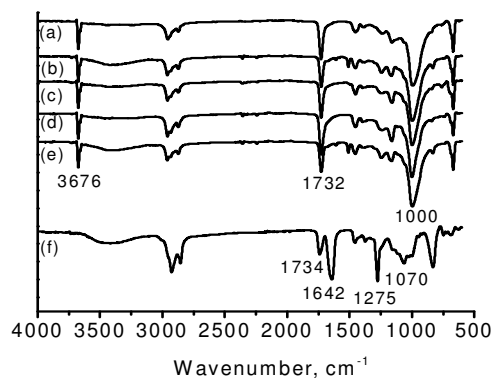


Fig. 8.25. Spectrele FT-IR pentru probele de lianți acrilici (a) AC33, (b) AC34, (c) AC310 și (d) AC408; poliuretan – (e) PU410 și nitrocelulozic – (f) EMAL utilizați la finisarea pieilor

Având în vedere că probele de piele au fost tratate cu agentul de finisare la 100°C (călcare finală), peliculele s-au menținut șapte zile la 100°C. Spectrele s-au normalizat prin înălțimea corectată a picului de la 2970 cm^{-1} , care corespunde întinderii $-\text{CH}_3$.

Spectrele FT-IR înregistrate pentru probele de lianți acrilici (AC33; AC34, AC310 și AC408), poliuretanic (PU410) și nitrocelulozic (EMAL) sunt prezentate în figura 8.25.

Cele mai importante benzi pentru polimerii acrilici din spectrele a-d sunt: pic ascuțit de intensitate medie la 3670 cm^{-1} corespunzător vibrațiilor de întindere a $-\text{OH}$ liber; bandă slabă largă în intervalul 3200-3500 cm^{-1} atribuită grupei OH din carboxil, care se suprapune cu banda $-\text{NH}$ atribuită grupei amidă; picuri ascuțite la 2960, 2940 și 2875 cm^{-1} asociate cu vibrațiile de întindere ale legăturii CH alifatic în CH_2 și CH_3 , cu vibrațiile asimetrică și simetrică a CH_2 situate la 1454 și 1387 cm^{-1} ; benzile poliacrilaților de la 1730 cm^{-1} (întinderea $\text{C}=\text{O}$ în esterii saturați), precum și la 1240, 1145 și 1002 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ din legăturile esterice; pic intens la 1000 cm^{-1} dat de vibrația de întindere a $\text{C}-\text{OH}$ din grupele N-metilol ale rășinii epoxidice, un pic localizat la 670 cm^{-1} caracteristic oscilației C-H tipice alchenelor disubstituite cis. [323, 324]

Filmul obținut din dispersia apoasă poliuretanică PU410 prezintă următoarele benzi: 3676 cm^{-1} , ce indică existența grupei O-H libere (întindere); 3323 cm^{-1} atribuită întinderii N-H; grupul de vibrații NH este identificat prin benzile de la 1541 cm^{-1} ; picurile ascuțite de la 2938 și 2859 cm^{-1} sunt asociate cu întinderea CH_2 , în timp ce alte moduri de vibrație ale grupei $-\text{CH}_2$ sunt identificate prin benzile de la 1464, 1418, 1364 și 1294 cm^{-1} ; banda din regiunea 1750-1650 cm^{-1} este asociată cu vibrațiile $\text{C}=\text{O}$ în poliuretan. [325]

Spectrul filmului obținut din emulsia de nitroceluloză – EMAL, figura 8.25f – prezintă benzile: cca 3460 cm^{-1} – largă atribuită vibrației de întindere $-\text{OH}$ din legăturile de hidrogen intermoleculare; un pic la 2920 cm^{-1} asociat cu întinderea $-\text{CH}$ și altul la 1034 cm^{-1} ce corespunde întinderii $\text{C}-\text{O}$; [326] un pic la 1275 cm^{-1} dat de $\text{C}-\text{NO}_2$; o bandă la 1645 cm^{-1} datorată $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ și alta la 1100 cm^{-1} dată de legătura $\text{C}-\text{O}$ din eter.

8.4.2. Caracterizarea probelor de piele netratate și tratate cu polimerii selectați

Figurile 8.26 și 8.27 prezintă caracteristicile spectrale ale probelor de piele netratate (a), comparativ cu cele ale pieilor finisate utilizând variantele F9 și F10 prezentate în tabelul 7.3 și variantele de apret final FN și FA din tabelul 7.4 (tratate în stratul de grund cu dispersiile AC408, AC310 și PU410 sau cu AC33, iar în stratul final cu apretul acrilic AC34 sau nitrocelulozic, pentru comparație).

Figura 8.26 (a) arată că principalele benzi spectrale pentru pielea netratată apar în regiunile: 3660–3530 cm^{-1} (NH amidă), 2922 și 2856 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ și $-\text{CH}_2-$), 1643 cm^{-1} ($-\text{OC}-\text{N}$), 1540 cm^{-1} (NH), 1446 cm^{-1} (C-H), 1239 cm^{-1} (NH-CO), 1076, și 1028 cm^{-1} (C-O).

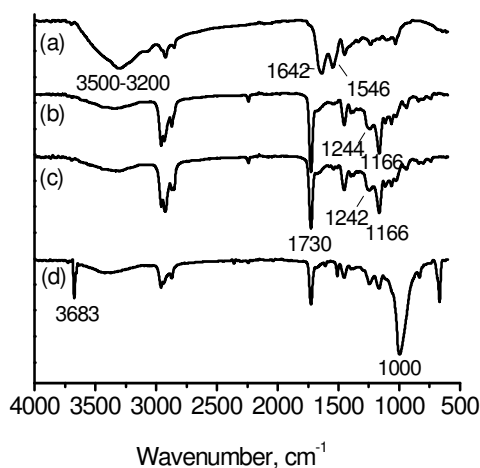


Fig. 8.26. Spectre FT-IR ale probelor: (a) nefinisată; (b) finisată cu strat de grund AC408, AC310 și PU410; (c) finisată cu strat de grund AC33; (d) apret final acrilic AC 34

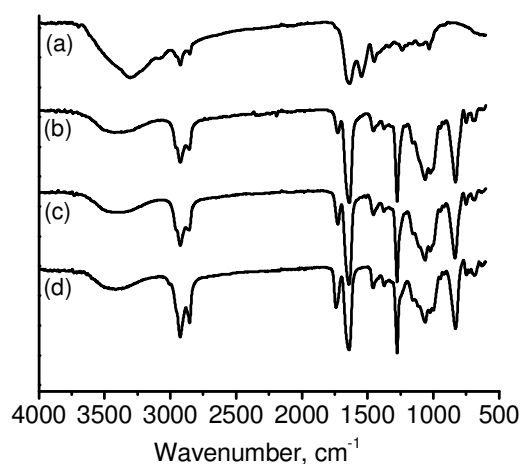


Fig. 8.27. Spectre FT-IR ale probelor: (a) nefinisată; (b) finisată cu strat de grund AC408, AC310 și PU410; (c) finisată cu strat de grund AC33; (d) apret final nitrocelulozic EMAL

Spectrele pieilor finisate prezintă următoarele caracteristici comparativ cu cele ale pielii netratate:

- Picul intens de la 1642-1649 cm^{-1} , caracteristic grupelor C=O și –OC-N din spectrul pielei netratate, nu mai este prezent în spectrele pieilor tratate; acestea din urmă prezintă un pic la 1721-1725 cm^{-1} corespunzător întinderii C=O din grupele ester din apretul poliuretanic.

- Cele două picuri de la 1240 and 1165 cm^{-1} , atribuite cuplării întinderilor C-O și C-C și vibrația de întindere a C-O-C din acilați, se regăsesc în spectrele pieilor finisate.

- Banda largă din regiunea 3200-3500 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor grupelor hidroxil și amidă, este diminuată în spectrele probelor finisate comparativ cu probele netratate. [327-330]

Diferențele dintre spectrele FT-IR ale probelor tratate și netratate pot fi considerate dovezi pentru legarea chimică a componentelor din apret de cele ale stratului de grund. Deci liantul nu doar acoperă suprafața pielii, ci este legat de stratul de grund, asigurând astfel rezistența acoperirii. [331-333]

Liantul poliuretanic ce conține emulsia preparată este, de asemenea, legat chimic de stratul de grund. Astfel, banda de la cca 1640 cm^{-1} caracteristică grupelor C=O și –OC-N din spectrul filmului de emulsie este absentă din spectrul probelor de piele finisată. [334, 335]

Concluzii

▪ Spectrele FT-IR ale probelor de piele finisate atât cu apret acrilic cât și nitrocelulozic nu prezintă nici una dintre benzile caracteristice pielii nefinisate, ceea ce demonstrează că întreaga suprafață a fost acoperită de filmele formate de apreturile utilizate.

▪ Apretul acrilic se leagă chimic de stratul de grund, ceea ce produce o creștere a aderenței comparativ cu cel nitrocelulozic.

8.5. Caracterizarea biologică a sortimentelor de piele obținute

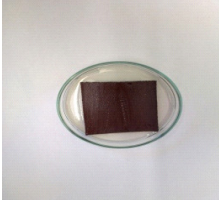
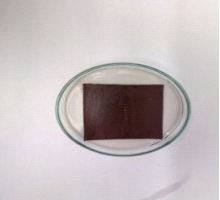
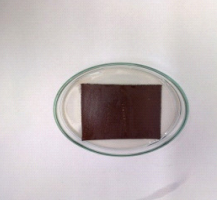
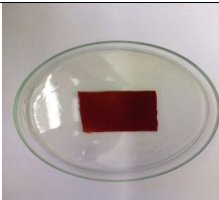
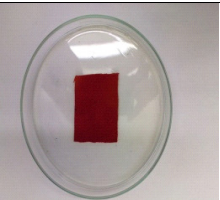
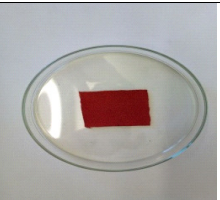
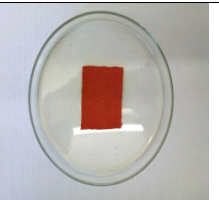
Probele tratate cu produsele antifungice AF-C-1 și AF-C-2 introduse în diferite procente în apretul final, precum și cele netratate au fost inoculate cu spori de *Aspergillus niger*. S-a urmărit influența tratamentului aplicat probei asupra dezvoltării mușgaiului prin intermediul rezistenței la mușgăire în condiții de contaminare simulată, metodă prevăzută în STAS 12697/A 9:2008 „Piei finite. Încercarea la acțiunea mușgaiurilor”.

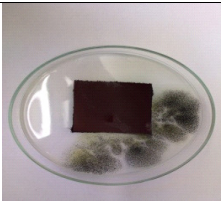
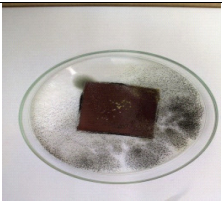
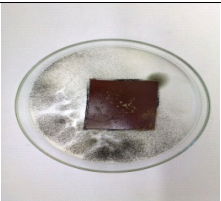
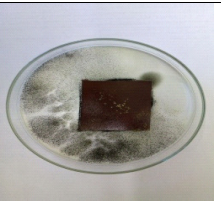
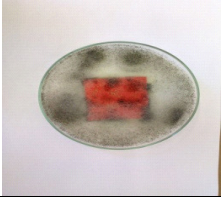
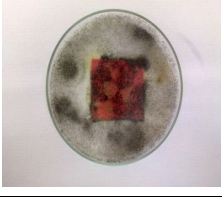
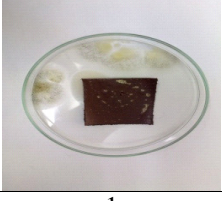
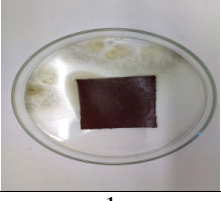
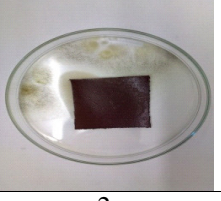
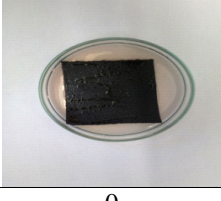
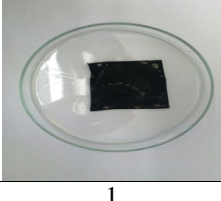
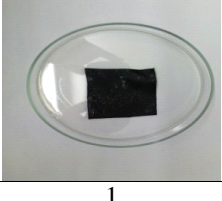
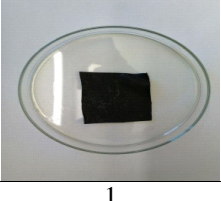
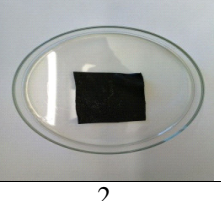
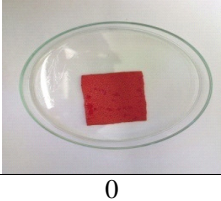
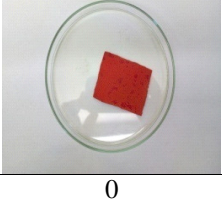
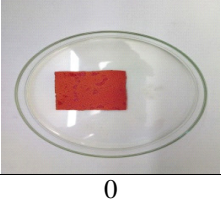
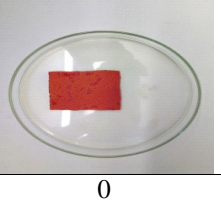
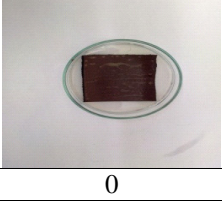
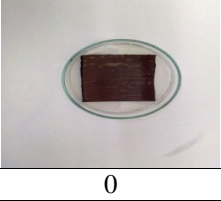
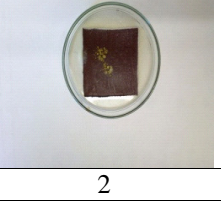
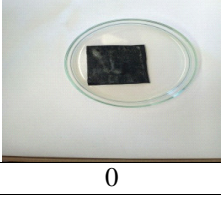
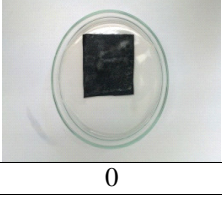
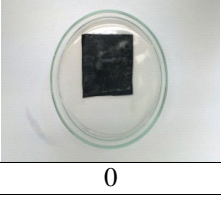
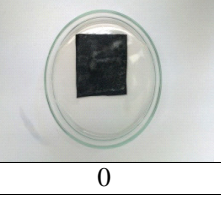
Inocularea sporilor de *Aspergillus niger* s-a făcut în 3 puncte: dreapta, centrul și stânga probei, conform procedurii din ASTM D 4576-86 „Standard test method for mold growth resistance of blue stock (leather)”. Durata incubării a fost de 28 de zile, dar s-au efectuat observații micologice și la 7, 14 și 21 zile.

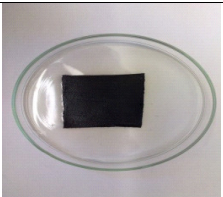
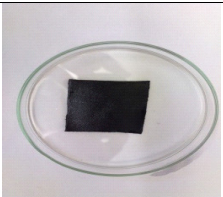
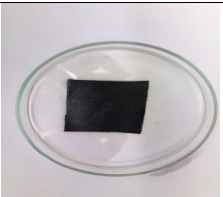
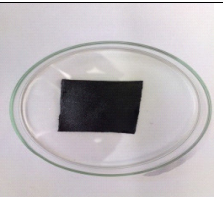
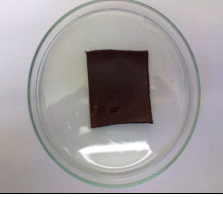
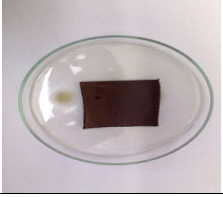
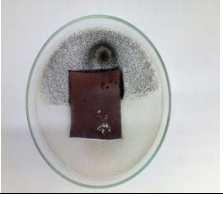
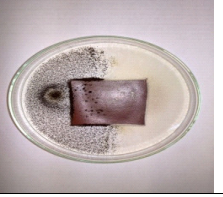
Gradele de dezvoltare a tulpinilor de *Aspergillus niger* sunt apreciate cu note: 0 – absența tulpinilor și efect fungitoxic foarte puternic, 5 – efect practic inexistent (mușgaiul acoperă toată suprafața epruvetei).

Gradele de dezvoltare a mușgaiului pe eșantioanele de piele, respectiv imaginile macroscopice ale probelor din tabelul 7.8 tratate cu produsele AF-C-1 și AF-C-2 după 7, 14, 21 și 28 de zile de la tratare, sunt prezentate în tabelul 8.20. Cifrele de sub imagini reprezintă nota primită conform standardului.

Tabelul 8.20. Imaginile macroscopice ale probelor tratate cu produsele AF-C-1 și AF-C-2 la 7, 14, 21 și 28 zile

Proba/ziua	7	14	21	28
AF 1				
	0	0	0	0
AF 7				
	0	0	0	0

AF 8				
	0	2	2	3
AF 14				
	3	3	4	4
AF 17				
	0	1	1	2
AF 18				
	0	0	0	0
AF 19				
	1	1	1	2
AF 20				
	0	0	0	0
AF 21				
	0	0	0	2
AF 22				
	0	0	0	0

AF 23				
	0	0	0	0
AF 26				
	0	0	2	2

Sortimentele AF 1-AF 7 tratate pe față sau pe partea velurată cu AF-C-1 ca atare (Box maron și negre nefinisate și finisate cu peliculă), AF 18 (Box negru finisat cu peliculă) și AF 20 (Napa maron nefinisată) tratate cu Roda pur 5011 ce conține câte 40% din ambele produse antifungice, precum și AF 22 (Box negru finisat cu peliculă) și AF 23 (Box negru nefinisat tratat pe față) tratate cu Roda pur 5011 cu 75% AF-C-1 nu dezvoltă mucegai în 28 zile. Rezistență bună la mucegăire – nota 2 după 28 zile – au și sortimentele de piele AF 17 (Box maron finisat cu peliculă) și AF 19 (Box negru nefinisat tratată pe partea velurată) tratate cu Roda pur ce conține câte 40% din ambele produse antifungice, AF 21 (Box maron finisat cu peliculă) tratată cu Roda pur 5011 ce conține 75% AF-C-1 și AF 26 (Box maron nefinisat) tratată pe față cu Roda pur 5011 care conține 65% AF-C-1. Deci pentru eficiență maximă concentrația produsului antifungic nu trebuie să scadă sub 65%.

Cel mai eficient este produsul antifungic pe bază de ulei de coriandru, AF-C-1. Produsele cu proprietăți antifungice și antibacteriene preparate, constituite din componente naturale (ceară de albine, lanolină și ulei esențial de coriandru sau de cedru), îmbunătățesc rezistența pieilor finite la fungi, completând tratamentul cu biocide (pe bază de benzotiazol și derivați de sulfone, beta-naftol, cloro-metilfenol, compuși organici ai sulfului, toxici pentru om și pentru mediul înconjurător), în cadrul operațiilor umede de prelucrare.

Tratamentul cu AF-C-1 se poate repeta la anumite intervale de timp, prin pulverizare sau tamponare. Utilizarea ca atare, pentru efect fungitoxic maxim, matizează pelicula și micșorează rezistența la frecare.

Concluzii

- Cele mai rezistente la acțiunea mucegaiului sunt probele de piele AF 1 – AF 7 tratate cu AF-C-1 ca atare, cu Roda pur 5011 ce conține 75% sau 65% AF-C-1, precum și cele tratate cu 80% amestec al celor două produse antifungice în proporții egale, acestea rezistând timp de 28 zile, fără a dezvolta fungi (nota 0).
- Produsul AF-C-2 este mai puțin eficient, probele de piele tratate chiar cu produsul AF-C-2 ca atare primind note cuprinse între 3 și 5 după 28 zile (AF 8 – AF 14).
- Produsele, compatibile cu materialele utilizate în apretul final, se pot utiliza la tratarea de suprafață a pieilor finisate și a confecțiilor din piele în compoziția apretului final.
- Produsul AF-C-1 se poate utiliza ca atare la finisarea pieilor bovine cu față polizată de tip velur, buffo sau nubuc dacă se dorește obținerea de tușeu gras/ceros și rezistență mai bună la fungi a suportului dermic.

8.6. Caracterizarea sortimentelor de piele parfumată

Pentru a urmări efectul de parfumare și concentrația parfumului volatilizat din pieile tratate probele PP1-PP15 din tabelul 7.9 s-au supus testului senzorial.

Cele mai parfumate piei sunt probele PP 5, PP 10 și PP 15, tratate cu produsele ca atare. Dintre acestea, proba PP 5, tratată cu produsul P-LP-1, are cel mai intens parfum, efectul menținându-se timp de 15-20 zile.

Efectul de parfumare al produsului P-LP-1, cu 30% ulei esențial de lavandă și 30% de portocale, este mai mare decât al celor cu conținut mai mic de uleiuri, respectiv P-LP-2 (ce conține 20% ulei esențial de lavandă și 20% de portocale) și P-LP-3 (cu 10% ulei esențial de lavandă și 10% ulei esențial de portocale).

Probele PP 1 – PP 4 tratate cu produsul P-LP-1, sunt mai parfumate decât PP 6 – PP 9 sau PP 11 – PP 14, pentru care proporțiile de produse de parfumare aplicate pe suprafața pieilor finisate au fost similare.

Concluzii

- Probele PP 5, PP 10 și PP 15, tratate cu produsele de parfumare ca atare, sunt cele mai parfumate, iar dintre acestea, proba PP 5, tratată cu P-LP-1, este cea mai parfumată, efectul menținându-se 15 -20 zile.
- Efectul de parfumare și persistența parfumului scad la reducerea procentului de uleiuri naturale în compoziția apretului final.
- Produsele se pot utiliza ca atare la finisarea de suprafață a pieilor ovine cu fața polizată de tip velur pentru a obține tușeu ceros și efect de parfumare a suportului dermic.
- Tratamentul se poate repeta la anumite intervale de timp, prin pulverizare sau tamponare. Pentru tratarea pieilor finisate cu peliculă se utilizează 50-80% în compoziția apretului final poliuretan.
- Utilizarea de produse parfumate pe bază de extracte vegetale cu acțiune insecticidă (lavandă, citrice) în procesul tehnologic de finisare a pieilor și blănurilor naturale poate să conducă la confecții de îmbrăcăminte cu miros durabil de parfum și la protecția biologică a confecțiilor în timpul depozitării.

8.7. Caracterizarea colorimetrică a sortimentelor de piele obținute

În cadrul spațiului colorimetric CIE $L^*a^*b^*$ utilizat în analiza colorimetrică prin reflexie, tenta (reprezentată de culorile fundamentale – roșu, verde, galben și albastru), luminozitate sau claritate (reprezentate de stimulul cromatic ce variază de la negru la alb) și saturație (puritatea culorii) sunt exprimate prin trei coordonate: L^* , a^* și b^* . Parametrul a^* are, pe axa X, valori cuprinse între stimulii roșu ($a^* > 0$) și verde ($a^* < 0$), parametrul b^* , pe axa Y, variază între stimulii galben ($b^* > 0$) și albastru ($b^* < 0$), iar parametrul L^* , pe axa polară Z, reprezintă luminozitatea (axa gri), care variază între alb și negru. [336-340]

Parametrii diferenței de culoare pentru proba analizată (P) și de referință (R) sunt exprimați de următoarele ecuații:

$$\Delta a^* = a^*_P - a^*_R \quad (8.1)$$

$$\Delta b^* = b^*_P - b^*_R \quad (8.2)$$

$$\Delta L^* = L^*_P - L^*_R \quad (8.3)$$

Cu ajutorul acestor ecuații se pot calcula următorii parametri:

- deplasarea cromatică, cu relația:

$$\Delta E^* = [\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}]^{1/2} \quad (8.4)$$

- diferența de saturație sau de puritate, cu relația:

$$\Delta C^* = [a^{*2}_P + b^{*2}_P]^{1/2} - [b^{*2}_R + L^{*2}_R]^{1/2} \quad (8.5)$$

- și diferența de tentă, cu relația:

$$\Delta H^* = [\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}]^{1/2} \quad (8.6)$$

Măsurătorile colorimetrice s-au efectuat cu un spectrofotometru MINOLTA (CM 2002), cu impulsuri de lumină de la o lampă cu xenon cu deschidere de 0,8 cm. Reflexia luminii este axată pe o diodă foto de siliciu cu lungimi de undă între 400 și 700 nm (în pași de 10 nm) și valorile $L^*a^*b^*$ (coordonate cromatice: luminozitate, roșu/verde și galben/albastru).

Pielele finisate s-au îmbătrânit artificial și testat conform sistemului CIE LAB.

Caracteristicile cromatice ale sortimentelor Box față naturală (variantele F1, F3, F5, F11, F13, F15, F21, F23 și F25 pentru finisare și FN, FA și FP pentru apret final) neîmbătrânite și îmbătrânite prin metodele din paragr. 8.2.2, plus cele îmbătrânite la lumină artificială (UV) 7 zile – IUV obținute utilizând pastele de pigmenți preparate sunt redată în tabelele 8.21-8.25.

Tabelul 8.21. Valorile parametrilor colorimetrici pentru probele de piei finisate Box față naturală maron roșcat, galben ocru și negre neîmbătrânite

Proba	Varianta tehnologică	CIE L^*	CIE a^*	CIE b^*	CIE C^*	CIE H^*
CL 1	F1, FN	42,35	22,51	23,69	32,68	46,46
CL 2	F3, FN	42,64	22,58	23,96	32,92	46,70
CL 3	F5, FN	42,39	21,80	22,70	31,47	46,16
CL 4	F1, FA	42,58	23,09	24,46	33,63	46,65
CL 5	F3, FA	43,09	23,33	24,99	34,19	46,96
CL 6	F5, FA	42,76	22,81	23,87	33,02	46,3
CL 7	F1, FP	41,86	21,31	23,44	31,68	47,72
CL 8	F3, FP	42,17	21,43	23,57	31,85	47,72

CL 9	F5, FP	42,7	21,43	23,33	31,68	47,42
CL 10	F11, FN	35,23	21,40	13,79	25,46	32,80
CL 11	F13, FN	35,33	22,01	14,31	26,25	33,04
CL 12	F15, FN	35,64	21,45	13,71	25,45	32,59
CL 13	F11, FA	34,71	21,93	14,01	26,03	32,56
CL 14	F13, FA	34,59	22,84	14,72	27,17	32,80
CL 15	F15, FA	35,26	21,53	13,65	25,49	32,38
CL 16	F11, FP	34,36	21,23	13,56	25,19	32,56
CL 17	F13, FP	34,42	21,79	14,00	25,90	32,73
CL 18	F15, FP	34,74	20,86	13,34	24,76	32,59
CL 19	F21, FN	25,05	0,23	-0,60	0,65	290,55
CL 20	F23, FN	24,65	0,20	-0,69	0,71	286,47
CL 21	F25, FN	25,47	0,23	-0,51	0,55	294,24
CL 22	F21, FA	25,14	0,16	-0,65	0,67	283,97
CL 23	F23, FA	24,48	0,17	-0,69	0,71	284,08
CL 24	F25, FA	25,16	0,17	-0,64	0,66	285,2
CL 25	F21, FP	24,94	0,21	-0,57	0,61	290,67
CL 26	F23, FP	24,70	0,21	-0,70	0,73	286,32
CL 27	F25, FP	25,25	0,13	-0,54	0,56	284,01

Variația parametrilor colorimetrici pentru probele de piei finisate Box față naturală CL 1-CL 9 îmbătrânite prin metodele IT1, IT2, IL și IUV este prezentată, pentru exemplificare, în tabelul 8.26.

Parametrii diferenței de culoare dintre probele îmbătrânite după metodele IT1, IT2, IL și IUV (T) și cele neîmbătrânite (R) s-au calculat cu următoarele ecuații:

$$\Delta a^* = a^*_{\text{T}} - a^*_{\text{R}}; \Delta b^* = b^*_{\text{T}} - b^*_{\text{R}}; \Delta L^* = L^*_{\text{T}} - L^*_{\text{R}} \quad (8.7)$$

Cu parametrii Δa^* , Δb^* și ΔL^* s-a calculat abaterea sau deplasarea cromatică ΔE^* cu ecuația:

$$\Delta E^* = [\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}]^{1/2} \quad (8.8)$$

Tabelul 8.26. Variația parametrilor colorimetrici pentru probele de piei finisate Box față naturală maron roșcat, galbene ocru și negre îmbătrânite după metodele IT1, IT2, IL și IUV

Proba	MI	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
CL 1	IT1	0,3	0,52	0,39	0,72
	IT2	0,32	0,35	0,46	0,66
	IL	0,31	-0,45	-0,73	0,91
	IUV	0,86	-0,09	0,15	0,88
CL 2	IT1	0,13	0,25	0,29	0,40
	IT2	0,26	-0,05	0,07	0,27
	IL	0,61	-0,41	-0,06	0,74
	IUV	0,29	-0,2	-0,02	0,31
CL 3	IT1	-0,29	-0,01	-0,06	0,30
	IT2	-0,29	-0,35	-0,45	0,64
	IL	-0,36	-0,83	-0,89	1,27
	IUV	-0,05	-0,2	0,02	0,21
CL 4	IT1	0,24	0,11	0,38	0,46
	IT2	0,36	-0,18	0,21	0,45
	IL	-0,15	-0,29	-0,39	0,51
	IUV	1,08	0,37	1,03	1,54
CL 5	IT1	-0,2	0,08	-0,1	0,24
	IT2	-0,12	0,2	0,07	0,24
	IL	-0,09	0,13	0,07	0,17
	IUV	0,02	-0,09	-0,2	0,22
CL 6	IT1	-0,1	0,23	0,88	0,92
	IT2	0,44	-0,19	0,76	0,90
	IL	-0,14	-0,43	-0,17	0,48
	IUV	0,18	0,05	-0,49	0,54

CL 7	IT1	0,65	0,53	0,75	1,13
	IT2	0,74	0,37	0,94	1,25
	IL	0,26	-0,25	-0,36	0,51
	IUV	0,38	-0,07	0,24	1,18
CL 8	IT1	-0,01	0,14	0,08	0,16
	IT2	0,08	0,17	0,26	0,32
	IL	0,41	0,28	0,53	0,73
	IUV	1,15	0,24	0,40	0,45
CL 9	IT1	-0,21	0,06	-0,2	0,30
	IT2	-0,19	-0,09	0,08	0,22
	IL	0,29	0,39	0,62	0,79
	IUV	0,1	-0,02	0,25	0,27

Prima grupă de probe au fost finisate cu paste maron roșcat (CL 1-CL 9) ce conțin ca plastifianți ulei de ricin (CL 1, CL 4 și CL 7), de in (CL 2, CL 5 și CL 8) sau de mac (CL 3, CL 6 și CL 9) și cu apret nitrocelulozic (CL 1-CL 3), acrilic (CL 4-CL 6) sau poliuretanic (CL 7-CL 9).

După iradiere și tratament termic, probele CL 7 și CL 8 au valori pozitive pentru luminozitate ($\Delta L^* > 0$), adică acestea sunt mai deschise la culoare (mai luminoase) decât proba CL 9, care are valoare negativă pentru luminozitate ($\Delta L^* < 0$), ceea ce indică influența pozitivă faptul a uleiului de mac asupra culorii. Probele CL 4-CL 9 îmbătrânite după metodele IL și IUV au parametrii ΔL^* au mic decât CL 1-CL 3, indicând influența pozitivă a apretului acrilic și poliuretanic asupra rezistenței la lumină a pieilor comparativ cu cel nitrocelulozic. Diferența de culoare ΔE^* este mai mare pentru proba de piele CL 1 decât pentru probele CL 2 și CL 3 îmbătrânite prin metodele IT1 și IUV. Proba CL 4 are diferența de culoare mai mare ca CL 5 și CL 6 îmbătrânite după metoda IUV; la fel, CL 7 are valoare ΔE^* mai mare ca CL 8 și CL 9 îmbătrânite similar.

A doua grupă de probe a fost finisată cu paste de pigmenți galben-ocru (CL 10-CL 18) ce conțin aceiași plastifianți: ulei de ricin (probele CL 10, CL 13 și CL 16), de in (probele CL 11, CL 14 și CL 17) sau de mac (probele CL 12, CL 15 și CL 18) și apret nitrocelulozic (probele CL 10-CL 12), acrilic (probele CL 13-CL 15) sau poliuretanic (probele CL 16-CL 18). Probele CL 16-CL 18 îmbătrânite prin metodele IT1 și IT2 au valori negative pentru luminozitate ($\Delta L^* < 0$), deci sunt mai închise la culoare decât CL 13-CL 15, cu valori pozitive, cu excepția probei CL 14 care are $\Delta L^* < 0$, îmbătrânită prin metoda IT2. Probele CL 10-CL 13 au valori pozitive pentru luminozitate, adică devin mai deschise decât cele din seria a II-a îmbătrânite termic. Deci pieile finisate cu apret acrilic și poliuretanic sunt mai rezistente la îmbătrânire decât cele finisate cu apret nitrocelulozic. Probele CL 13-CL 18 îmbătrânite după metodele IL și IUV au valori mai mici ale parametrului ΔL^* comparativ cu C 10-C 12 și sunt mai închise la culoare, ceea ce indică o influență pozitivă a apretului acrilic și poliuretanic asupra rezistenței la lumină a pieilor finisate în comparație cu apretul nitrocelulozic. Valorile mai mici ale parametrului ΔL^* indică, de asemenea, influența pozitivă a uleiului de mac utilizat ca plastifiant pentru pastele de pigmenți preparate în ceea ce privește rezistența la îngălbenire a peliculelor de finisare.

A treia grupă de probe s-a finisat cu paste de pigmenți negre (CL 19-CL 27) ce conțin aceiași plastifianți: ulei de ricin (CL 19, CL 22 și CL 25), de in (CL 20, CL 23 și CL 26) sau de mac (CL 21, CL 24 și CL 27) și apret nitrocelulozic (CL 19-CL 21), acrilic (CL 22-CL 24) sau poliuretanic (CL 25-CL 27). Probele CL 22-CL 27 îmbătrânite după metodele IL și IUV au ΔL^* mai mic decât C 19-C 21, deci sunt mai închise la culoare. Probele CL 26 și CL 27 îmbătrânite prin metodele IL și IUV au valori negative pentru luminozitate, adică sunt mai închise la culoare în comparație cu proba CL 25.

Probele de piele finisate cu apret acrilic și poliuretanic și îmbătrânite după metodele utilizate au valori ΔL^* mai mici și își modifică mai puțin culoarea față de cele finisate cu apret nitrocelulozic.

Concluzii

- Îmbătrânirea termică și sub acțiunea luminii artificiale modifică caracteristicile colorimetrice (CIE $L^*a^*b^*$) comparativ cu ale celor neîmbătrânite, depinzând de metoda de îmbătrânire, sortimentul de piele și tipul de apret final.

- Cele mai mari rezistențe la lumină după îmbătrânirea sub acțiunea luminii artificiale au pieile finisate cu apret poliuretanic sau acrilic și cele mai mici cele finisate cu apret nitrocelulozic.

- Uleiurile de in și mac, utilizate ca plastifianți, îmbunătățesc rezistența la îngălbenire în timp a peliculelor de finisare.

9. CONCLUZII FINALE

Scopul tezei de doctorat este obținerea și caracterizarea unor sisteme disperse peliculogene ecologice pentru a fi utilizate ca materiale auxiliare în diferite stadii de finisare a pieilor naturale: paste de pigmenți, emulsii de ceruri, produse bactericide, fungicide și de parfumare, stabilirea tehnologiilor de finisare a pieilor (bovine, ovine, caprine) în sortimente Box și Nappa utilizând în sistemele disperse de finisare materialele auxiliare preparate și caracterizarea sortimentelor de piei finisate cu peliculă.

Pentru **prepararea pastelor de pigmenți** s-au utilizat pigmenții oxid roșu, galben sau negru de fier – admiși de legislația în vigoare, ca rășină purtătoare liantul acrilic-Bindex BRILLANT – cu proprietăți și de coloid protector, ca agent de dispersare și stabilizator alcool lauric etoxilat cu 7 moli oxid de etilenă – complet biodegradabil și ca plastifianți uleiuri naturale: ricin, în sau mac. Particulele pulberilor fin măcinate au diametre de 0,6-1,1 μm, iar pastele obținute au aspect de fluide omogene, cu particulele de pigment uniform dispersate.

Emulsiile de ceruri s-au obținut folosind ca fază dispersată un amestec de ceară de albine, lanolină și monostearat de trietanolamină în raportul 1/3/7 și ca emulgator același compus tensioactiv ca pentru pastele de pigmenți. Toate sunt fluide albe, cu aspect omogen.

Produsele cu proprietăți antifungice și antibacteriene conțin drept compuși fungicizi și bactericizi ulei esențial de coriandru sau de cedru, emulsie de amestec de ceară de albine și lanolină în raport 1/3 stabilizată cu alcool lauric etoxilat, și alcool etilic, fluide alb-gălbui cu aspect omogen. Compoziția uleiurilor s-a determinat prin cromatografie de gaze combinată cu spectroscopie de masă.

Produsele cu proprietăți de parfumare sunt emulsii apoase de amestecuri de uleiuri esențiale de lavandă și portocale în diferite rapoarte, alcool etilic și polietilenglicol stabilizate cu alcool lauric etoxilat, au aspect omogen și culoare alb-gălbuie. Uleiurile s-au analizat prin CG-SM.

Caracterizarea produselor preparate s-a efectuat prin metode specifice fiecărei clase.

Dispersiile peliculogene apoase de lianți s-au caracterizat prin substanță uscată, densitate, vâscozitate și conținut de monomeri reziduali, iar peliculele obținute din acestea prin proprietăți fizico-chimice, mecanice – rezistențe la alungire, rupere și flexiuni repetate, rezistență la călcare, indice de contracție, microscopie electronică de baleiaj și FT-IR.

Caracterizarea uleiurilor utilizate ca plastifianți pentru peliculele de finisare a implicat determinarea cantităților de substanțe grase, pH-urilor, vâscozităților relative, indicilor de iod, de aciditate și de saponificare.

Pastele de pigmenți preparate s-au caracterizat prin substanță uscată, pH, vâscozitate relativă, putere de acoperire, comportare reologică staționară și dinamică, microscopie optică și FT-IR. Sunt paste concentrate cu pH-ul soluției 1/10 de 6,5-8,0, ca și al celor din import, cu putere de acoperire bună, cu comportare reologică mai mult sau mai puțin pseudoplastică și tixotropă și contribuții ale componentelor elastică și vâscoasă dependente de pigmentul și de liantul utilizat. Analiza optică arată că cele pe bază de oxid roșu și galben de fier au culori asemănătoare cu ale celor din import utilizate ca martor. Spectrele FT-IR ale peliculelor obținute din pastele preparate arată benzile caracteristice liantului acrilic utilizat. Pelicula obținută din pasta ce conține oxid galben de fier arată că acesta se leagă de liantul acrilic. Spectrele peliculelor preparate din pastele martor Casicolor Brown R și Casicolor Ochre demonstrează că liantul din acestea este tot acrilic. În schimb, spectrul peliculei obținute din pasta Casicolor Black este complet diferit de al celorlalte paste, deci liantul este diferit.

Emulsiile de ceruri s-au caracterizat prin cantitate de substanță uscată, pH, densitate, vâscozitate relativă și capilară și microscopie optică, iar peliculele obținute din acestea prin FT-IR. Emulsiile sunt de tip U/A, cu picături distribuite relativ uniform în întreaga masă și dimensiuni de 4,1-5,6 μm pentru AGE 7 și de 4,1-5,6 μm pentru martor. Spectrul FT-IR al peliculei din emulsia AGE 7 conține benzile componentelor, precum și banda largă de la cca 3385 cm⁻¹ datorată legăturilor de hidrogen formate de apa rămasă în peliculă.

Compoziția uleiurilor esențiale utilizate pentru prepararea produselor antifungice și antibacteriene și a celor de parfumare s-a determinat prin CG-SM.

Produsele antifungice și antibacteriene, precum și cele de parfumare s-au caracterizat prin substanță uscată, pH și densitate, iar peliculele obținute după evaporarea mediului de dispersie prin FT-IR. Acestea conțin benzile componentelor, cu intensități diferite, determinate de proporțiile în care au fost utilizate.

Peliculele de finisare rezultate în urma evaporării mediului din dispersii urmând a fi călcate la 100°C, s-au caracterizat din punctul de vedere al rezistenței la temperatură ATD. Parametrii caracteristici degradării termice arată că peliculele din pastele de pigmenți preparate sunt mai rezistente termic decât cele ce conțin pastele de pigmenți martor. Toate peliculele au rezistență termică suficientă pentru a proteja pielea finisată.

S-au stabilit **tehnologiile de finisare prin acoperire cu peliculă** a sortimentelor tip Box față naturală din piei bovine și Nappa din piei ovine și caprine în culorile maron roșcat, galben ocru și negru pentru încălțăminte, îmbrăcăminte, marochinărie, tapițerie, coperti de carte și articole decorative.

S-a elaborat **tehnologia cadru de finisare uscată a pieilor bovine în sortimente Box față naturală negru și color** pentru stratul de grund cu utilizarea pastelor de pigmenți și pentru cel de apret final cu utilizarea emulsiei de ceară pentru tușeu obținute.

S-a elaborat **tehnologia cadru de finisare uscată a pieilor de ovine și caprine în sortimente Nappa negru și color** utilizând aceleași componente în stratul de grund, respectiv în cel de apret final.

S-au testat **produsele antifungice** pe bază de ulei de coriandru și de cedru. Probele tratate suplimentar cu apret final poliuretanice în compoziția căruia s-au utilizat produse antifungice în diferite proporții s-au inoculat cu spori de *Aspergillus niger*, conform STAS 12697/A 91:2008, și s-a urmărit dezvoltarea mucegaiului în condiții de contaminare simulată.

S-au testat **produsele de parfumare** pe bază de uleiuri esențiale de lavandă și de portocale prin testul senzorial, urmărind efectul de parfumare și concentrația parfumului volatilizat din pieile tratate. Probele tratate suplimentar cu apret final poliuretanice au un conținut de produse de parfumare în diferite proporții.

Sortimentele de piei finisate s-au caracterizat prin: analize chimice, metode mecanice, microscopie optică, SEM, FT-IR, rezistență la mucegăire, efect de parfumare și prin metoda colorimetrică CIE $L^*a^*b^*$.

Caracteristicilor chimice ale pieilor nefinisate utilizate la obținerea sortimentelor Box față naturală bovine și Nappa ovine și caprine (în culorile maron, galben și negru), determinate conform standardelor ST 1619:1994 și SR EN ISO 14931:2005, sunt corespunzătoare.

Caracteristicile mecanice s-au determinat atât pentru pieile finisate obținute, cât și pentru cele îmbătrânite accelerat prin expunere la căldură (50 și 70°C) și la lumină artificială conform standardului ISO 17228/2006 și corespund.

Probele de piele finisate utilizând paste de pigmenți și cerurile preparate – Box față naturală și Nappa se încadrează în limitele prevăzute în standardele în vigoare.

După **îmbătrânire termică** caracteristicile mecanice au valori mai mici decât cele ale pieilor neîmbătrânite, dependente de temperatura tratamentului termic, sortimentul de piele și tipul de apret final. Cele mai mari rezistențe la lumină după **îmbătrânirea sub acțiunea luminii artificiale** au pieile finisate cu apret poliuretanice sau acrilic și cele mai mici cele finisate cu apret nitrocelulozic.

Imaginile optice obținute pentru Box față naturală bovine finisat cu paste de pigmenți în culorile roșu, galben și negru și cerurile preparate arată pelicule etalate uniform pe suportul dermic.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj obținute pentru sortimentele Box față naturală bovine finisate similar arată pelicule de finisare netede și uniforme.

Spectrele FT-IR ale probelor de piele finisate cu apret acrilic, poliuretanice și nitrocelulozice nu prezintă benzile caracteristice pielii nefinisate, deci suprafețele pieilor au fost acoperite integral de filmele de apretur. Banda largă din regiunea 3200-3500 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor grupelor hidroxil și amidă, este diminuată în spectrele probelor finisate cu apret acrilic comparativ cu probele netratate, ceea ce demonstrează că acesta se leagă chimic de stratul de grund. Același lucru arată și dispariția din spectrul probelor de piele finisată a benzii de la cca 1640 cm^{-1} caracteristică grupelor C=O și –OC-N din spectrul peliculei de poliuretan.

Efect fungitoxic maxim – nu dezvoltă fungi 28 zile – are produsul pe bază de ulei de coriandru ca atare, cel cu 75 sau 65% din acest produs, precum și cel ce conține amestecul produselor pe bază de ulei de coriandru și de cedru în raport 1/1 utilizat în proporție de 80%. Cel pe bază de ulei de cedru este mai puțin eficient, tratamentul chiar cu produsul ca atare dezvoltând spori și în ziua a 7-a. Produsul pe bază de ulei de coriandru se poate utiliza ca atare la finisarea de suprafață a pieilor bovine cu fața polizată de tip velur, buffo sau nubuc dacă se dorește o rezistență mai bună la fungi, dar tușeul este gras/ceros.

Efectul de parfumare cel mai puternic și persistent, determinat prin testul senzorial, are produsul ce conține amestec de ulei esențial de lavandă și de portocale în raport 1/1 în proporție de 60%. Acesta se poate utiliza ca atare pentru finisarea de suprafață a pieilor ovine cu fața polizată de tip velur, cu obținerea unui tușeu ceros și a efectului de parfumare a suportului dermic. Utilizarea în procesul tehnologic de finisare a pieilor și blănurilor naturale a produselor parfumate pe bază de extracte vegetale cu acțiune insecticidă (lavandă, citrice) conduce la confecții de îmbrăcăminte cu miros de parfum durabil și protecție biologică în timpul depozitării.

După **îmbătrânire termică și sub acțiunea luminii artificiale** caracteristicile colorimetrice (CIE $L^*a^*b^*$) se modifică, în funcție de temperatura tratamentului termic și de radiațiile UV, sortimentul de piele și

tipul de apret final. Cele mai mari rezistențe la lumină după **îmbătrânirea sub acțiunea luminii artificiale** au pieile finisate cu apret poliuretanic sau acrilic în comparație cu cele finisate cu apret nitrocelulozic.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [48] Blaga, A., Pătru, C., Tehnologia acoperirilor organice, Ed. Tehnică, București, 1981.
- [49] Blaga, A., Robu, C., Lacuri vopsele. Chimismul reacțiilor, Ed. Tehnică, București, 1993.
- [50] www.pictorshop.ro/article-maimeri-polycolor-raw-sienna-607-8050.html
- [51] Sudhahar, S., Sivaraj, C., Gupta, S., Preparation, Characterization and application of silica metal oxide nanoparticles for leather coating, JALCA, 2012, 7.
- [52] Sudhahar, S., Sivaraj, C., Gupta, S., Application of titanium metal oxide nanoparticles for leather coating, JALCA, 2013, 3.
- [53] **Niculescu, O.**, Mendea, F., Paste de pigmenți anorganici pentru finisarea pieilor naturale, Propunere brevet OSIM A/00533/2013.
- [228] XXX, Manual de utilizare a microscopiei optice, Leica, 2007.
- [230] **Niculescu, O.**, Leca, M., Staicu, T., Moldovan, Z., Chelaru, C., Obtaining and characterizing ecologic pigment pastes for finishing natural leather and fur, Rev. Chim. (Bucharest), 2015, 66(8), 1173-1176.
- [231] **Niculescu, O.**, Florescu, M.S., Coară, G., Albu, L., Miu, L., Brădulescu, V., Methods of Waterproof Testing of Hydrophobic Leathers 2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 14-17 September 2003, Sile and Istanbul, Turkey, 65.
- [242] Ramezani, S., Ramezani, F., Ghasemi, M., Fotokian, M.H., Diurnal variation of the essential oil of four medicinal plants species in central region of Iran, Res. J. Biol. Sci., 2009, 4(01), 103.
- [243] Svajdlenska, E., Martonfi, P., Tomasko, I., Grancai, D., Nagy, M., Essential oil of Thuja occidentalis L, samples from Slovakia, J. Essent. Oil Res., 1999, 11, 532.
- [244] Moldovan, Z., Metode de monitorizare a substanțelor toxice. Note de curs și aplicații, Ed. Universității din București, 2012, 121.
- [245] David, V., Medvedovici, A., Metode de separare și analiză cromatografică, ediția a II-a, Ed. Universității din București, 2008, 148.
- [255] **Niculescu, O.**, Manta, A., Produs cu proprietăți antifungice și antibacteriene pentru tratarea pieilor și a articolelor din piele naturală, Propunere brevet OSIM A/00538/2013.
- [256] **Niculescu, O.**, Leca, M., Moldovan, Z., Obtaining and characterizing a product with antifungal properties based on essential oils and natural waxes for finishing natural leathers, Rev. Chim. (Bucharest), acceptat publicare în vol. 66(11), 2015.
- [280] **Niculescu, O.**, Leca, M., Rheological behaviour of some aqueous pigment dispersions for leather finishing", VIIIth Symposium of Colloid and Surface Chemistry, June 2005, Galați, Romania.
- [281] **Niculescu, O.**, Leca, M., Estimation of Performances of some Aqueous Pigment Dispersions for Leather Finishing from Rheological Behaviour, International Conference of Physical Chemistry - Romphyschem, September 2006, Bucharest, Romania.
- [282] **Niculescu, O.**, Leca, M., Staicu, T., Micutz, M., Moldovan, Z., Tonea, R.A., Rheological behaviour of ecologic pigment pastes for natural leather and fur finishing, 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, Switzerland, June 16-18, 2014, 117.
- [287] Cross, M.M., Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, J. Colloid Sci., 1965, 20, 417.
- [288] Schramm, G., A Practical Approach to Rheology and Rheometry, 2nd ed., Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 2000.
- [296] **Niculescu, O.**, Leca, M., Staicu, T., Micutz, M., Moldovan, Z., Rheological behaviour of ecologic pigment pastes for natural leather and fur finishing, Rev. Chim. (Bucharest), acceptat pentru publicare în vol. 66(10), 2015.
- [298] XXX, Manual de utilizare a microscopului electronic ESEM QUANTA 200, 2007.
- [299] Moldovan, Z., Metode instrumentale de analiză, Ed. Universității din București, 2001.
- [300] XXX, Manual de utilizare a tehnicii IR, Jasco, 2007.
- [301] Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra., A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers Ed. Wiley, 2000, 10815.
- [302] XXX, Manual de utilizare a tehnicii ATD, Perkin-Elmer instrument (STA 6000), 2007.
- [303] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao și Y.-P. Li, Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites, Polymer Degrad. Stab. 87 (2005), 103.
- [313] **Niculescu, O.**, Leca, M., Chelaru, C., Dincă, L. C., Absorption and water resistance of natural leathers finished with ecologic touch emulsion in the final dressing, Rev. Chim. (Bucharest), 2015, 66(1), 124.
- [314] **Niculescu, O.**, Leca, M., Moldovan, Z., Research on obtaining products for fragrance and biological protection of natural leathers and furs, Rev. Chim. (Bucharest), acceptat pentru publicare în vol. 66(12), 2015.
- [315] Hummel, A., The correlation between natural and artificial ageing, World Leather, 2003, 16, 27.
- [316] XXX Performance of leather finishes after ageing, Leather Int., 2006, 208, 14.
- [317] Ivan, M., Budrugaec, P., Giurgincă, M., Estimarea duratei de viață a încălțămintei cu ajutorul unei metode de simulare a comportării acesteia în diverse condiții de mediu. I., Rev. Pielărie Încălțămintă (Leather and Footwear J.), Bucharest, 2006, 6(1), 1.
- [318] Ivan, M., Budrugaec, P., Giurgincă, M., Estimarea duratei de viață a încălțămintei cu ajutorul unei metode de simulare a comportării acesteia în diverse condiții de mediu. II., Revista de Pielărie și Încălțămintă (Leather and Footwear Journal), 2006, 6(1), 8.
- [319] Tegtmeier, D., Reiners, J., Hassel, T., Franken, M., Wildbrett, S., Soil resistant leathers come of age, Leather Int., 2009, 211(4), 22.
- [320] SR EN ISO 17228-2005, Determinarea rezistenței la îmbătrânire a pieilor.
- [321] **Niculescu, O.**, Moldovan, Z., Leca, M., Chelaru, C., Alexandrescu, L., Characteristics of natural leather surface finished with some eco-friendly mixtures of polymeric aqueous dispersions, 27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, Switzerland, June 16-18, 2014, 118.

- [322] **Niculescu, O.**, Moldovan, Z., Leca, M., Chelaru, C., Alexandrescu, L., Characteristics of natural leather surface finished with some ecofriendly mixtures of polymeric aqueous dispersions, *J. Polymer Eng.*, 2015, 35(6), 463-470.
- [323] Gonzalez, G.M., Cabanelas, J.C., Baselga, J., Application of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. *Infrared Spectroscopy, Mater. Sci. Eng. Technol.*, 2012, Chapter 13, 261.
- [324] Junping, C., Kaiwang, M., Preliminary analysis of surface epoxy group content of polymer composite containing glycidyl methacrylate, *Leather Chem.*, 2014(03), 5.
- [325] Wattayakorn, G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Chao Phraya estuary, *J. Sci. Res. Chula Univ.* 2003, 28, 15.
- [326] Gumel, S.M., Dambatta, B.B., Application and evaluation of the performance of poly(vinyl alcohol) and its blend with nitrocellulose in leather top coating, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2013, 4(4), 249.
- [327] Nasr, H.E., Ismail, Improving the leather performance via treatment with different adducts and grafting with 1-Vinyl-2-pyrrolidinone, *A., New York Sci. J.*, 2010, 3(9), 112.
- [328] Nashy, E.H., Osman, O., Mahmoud, A.A., Ibrahim, M., Molecular spectroscopic study for suggested mechanism of chrome tanned leather, *Spectrochim. Acta, Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2012, 88, 171.
- [329] Kaushiva, B.D., Wilkes, G.L., Alteration of polyurea hard domain morphology by diethanol amine (DEOA) in molded flexible polyurethane foams, *Polymer* 2000, 41, 6987.
- [330] Ying, S., Xiaoli, Z., Zhang, L. Q., Fengqiu, C., Quantitative IR characterization of urea groups in waterborne polyurethanes, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.*, 2008, 46(7), 2433.
- [331] Tillet, G., Boutevin, B., Ameduri, B., Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, 36, 191.
- [332] Utraki, L.A., în *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, 428.
- [333] Cantero, R., Riba, J.R., Canals, T., Izquierdo, L.L., Iturriaga, H., Characterization of leather finishing by IR spectroscopy and canonical variate analysis, *JSLTC*, 2009, 93(1), 12.
- [334] Jons, S., Alonso, S., Zitzumbo-Guzman, R., Ornelas-Rodriguez, F.J., Improvements for infrared drying: A Leather finishing application, *JALCA*, 2006, 101(3), 105.
- [335] Joo, H.-S., Park, Y.-J., Do, H.-S., Kim, H.-J., Song, S.-Y., Choi, K.-Y., The curing performance of UV-curable semi-interpenetrating polymer network structured acrylic pressure-sensitive adhesives, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2007, 21(7), 575.
- [336] DIN 6174, Colorimetric Determination of Color Distances, CIE LAB of 1976.
- [337] Coates, E., Rigg, B., The Measurement of Color, The CIE System, 2nd ed., Adam Hilger Ltd., London, 1967.
- [338] XXX, Manual de utilizate a tehnicii CIE LAB, 2010.
- [339] en.wikipedia.org/wiki/Lab_color.
- [340] https://www.xrite.com/documents/literature/en/L10-001_Understand_Color_en.pdf.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE ȘI COMUNICATE

În reviste ISI

1. **Niculescu, O.**, Leca, M., Prediction of performances of some aqueous pigment dispersions for leather finishing, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2007, 58(3), 276-282 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
2. Pruneanu, M., Maier, S.S., **Niculescu, O.**, Vitan, F., Deselnicu, V., Obtaining and characterization of a benzenesulfonate melamine-formaldehyde resin, with applications in leather and fur industry, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011, 62(1), 60-63 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
3. **Niculescu, O.**, Leca, M., Coară, G., Macovescu, G., Chelaru, C., Characterization of coating aqueous disperse systems used in natural leather finishing, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2012, 63(9), 900-905 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
4. **Niculescu, O.**, Leca, M., Chelaru, C., Dincă, L.C., Absorption and water resistance of natural leathers finished with ecologic touch emulsion in the final dressing, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2015, 66(1), 124-128 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
5. **Niculescu, O.**, Leca, M., Staicu, T., Moldovan, Z., Chelaru, C., Berechet, D.M., Obtaining and characterizing of some ecologic pigment pastes for finishing natural leathers and furs, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2015, 66(8), 1173-1176 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
6. **Niculescu, O.**, Leca, M., Moldovan, Z., Chelaru, C., Gurău, D., Berechet, D.M., Obtaining and characterizing of an ecologic wax emulsions for finishing natural leathers and furs, *Rev. Chim. (Bucharest)*, acceptat pentru publicare în vol. 66(9), 2015 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
7. **Niculescu, O.**, Leca, M., Staicu, T., Micutz, M., Moldovan, Z., Rheological behaviour of ecologic pigment pastes for natural leather and fur finishing, *Rev. Chim. (Bucharest)*, acceptat pentru publicare în vol. 66(10), 2015 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).
8. **Niculescu, O.**, Leca, M., Moldovan, Z., Deselnicu, D.C., Obtaining and characterizing a product with antifungal properties based on essential oils and natural waxes for finishing natural leathers, *Rev. Chim. (Bucharest)*, acceptat pentru publicare în vol. 66(11), 2015 (ISSN: 0034-7752 - CNCSIS).

9. **Niculescu, O.**, Leca, M., Moldovan, Z., Deselnicu, D.C., Research on obtaining products for fragrance and biological protection of natural leathers and furs, Rev. Chim. (Bucharest), acceptat pentru publicare în vol. 66(12), 2015 (ISSN: 0034-7752-CNCSIS).
10. **Niculescu, O.**, Moldovan, Z., Leca, M., Chelaru, C., Alexandrescu, L., Aboul-Enein, H. Y., Characteristics of natural leather finished with some ecofriendly mixtures of polymeric aqueous dispersions, J. Polymer Eng., 35(6), 2015, 463-470 (ISSN: 2191-0340 - CNCSIS).

În reviste de specialitate (ISSN: 1583-4433) - CNCSIS, categ. B+

1. Maier, S.S., Deselnicu, V., Maier, V., **Niculescu, O.**, The influence of some technological parameters on the pickling of sheepskins using dicarboxylic acids, Rev. Pielărie și Incălțăminte (Leather and Footwear J.), 2010, 3, 13.
2. Maier, S.S., Deselnicu, V. Maier, V., **Niculescu, O.**, The influence of some technological parameters on tanning sheep furs pickled using dicarboxylic acids, Rev. Pielărie și Incălțăminte (Leather and Footwear J.), 2010, 4, 33.
3. Bălău Mândru, T., Deselnicu, V., **Niculescu, O.**, Pruneanu, M., New antifelting-antistatic treatments of keratinous substrates, Rev. Pielărie și Incălțăminte (Leather and Footwear J.), 2011, 11, 1.