

**RELACION DE LA FIRMEZA DE FLOR DEL CUERO CON EL MODULO
DE ELASTICIDAD DE SUS CAPAS FLOR Y CORIUM ***

Lic. Jorge A. Vergara **

Dr. Alberto Sofía ***

Tco. José H. Van Dyck ****

Lic. Víctor D. Vera *****

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI, La Plata, Argentina. Trabajo presentado al XV Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero, Hamburgo, setiembre 1977.
- ** Jefe del Sector Macromoléculas del CITEC.
- *** Director del CITEC. Miembro de la Carrera del Investigador Científico (CONICET).
- **** Becario de la Organización de los Estados Americanos (OEA).
- ***** Jefe del Area Investigación y Desarrollo del CITEC.

INTRODUCCION

En los trabajos previos (1 a 13) hemos estudiado el comportamiento de algunas emulsiones acrílicas impregnadas comerciales y señalado causas que pueden provocar variaciones en determinadas propiedades del cuero. Nos hemos también permitido efectuar ciertas disquisiciones con respecto al mecanismo involucrado en la firmeza de la flor del cuero (break) en base a resultados propios y sobre las teorías que sustentan otros autores respecto a la mejora del break por aplicación de impregnantes poliméricos.

El objetivo de este trabajo es obtener nuevos conocimientos sobre el proceso de impregnación analizando la influencia que tiene el tipo de polímero empleado sobre el aumento del break del cuero y su relación con otras propiedades del mismo.

En este caso no podemos emplear emulsiones comerciales puesto que ello requeriría disponer de una gama variada de polímeros impregnantes de diferentes propiedades fisicoquímicas manteniendo constantes otras características del polímero y de la emulsión en sí misma. Por ello, sintetizamos en el CITEC los impregnantes acrílicos a utilizar en el estudio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Impregnantes

Se elaboraron en el CITEC cuatro emulsiones de homopolímeros acrílicos diferentes con el objeto de obtener una gama de temperatura de transición vítrea (T_g) y módulos elásticos.

La tabla I consigna para cada emulsión sintetizada su composición monomérica y temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero.

Se utilizó el método de adición demorada para la polimerización de los distintos monómeros. El emulsivo empleado consistió en una mezcla de 3 por ciento de lauril sulfato de sodio y 2 por ciento de Tritón X-405 (porcentajes referidos al peso de monómero). Como iniciador se usó 0,4 por ciento de persulfato de potasio, y como activador 0,1 por ciento de metabisulfito de potasio, porcentajes también referidos a peso de monómero.

La polimerización se efectuó en un reactor de vidrio bajo atmósfera inerte (N₂), al cual se adicionó, en una primera etapa, agua y metabisulfito de sodio y elevó la temperatura hasta alcanzar los 65°C, que se mantuvo durante la reacción.

A dicha temperatura se comenzó la adición lenta de los componentes. El emulsivo con el iniciador por un lado y el monómero correspondiente por otro. Esta adición se completó en una hora y media y luego se agregó una cantidad adicional de persulfato de potasio y metabisulfito de potasio, equivalente al 1 por ciento de la utilizada al comienzo de la reacción.

Prolongada la misma por espacio de 15 minutos, de forma de agotar el monómero que no hubiera reaccionado, se elevó la temperatura hasta los 85°C y se mantuvo 30 minutos.

Cada emulsión resultante se enfrió a temperatura ambiente y filtró.

Cuero y aplicación del impregnante

Se utilizaron cueros vacunos curtidos al cromo, recurtidos al vegetal, flor corregida, provenientes de una curtiembre local. Este material fue dividido en trozos según un diseño de cuadrados latino, existiendo cueros controles que no recibieron impregnación.

Cada una de las emulsiones acrílicas impregnantes elaboradas fue formulada al 10 por ciento de sólidos con 4 por ciento de Tritón X-100, 20 por ciento de alcohol etílico y agua.

Los impregnantes así obtenidos se aplicaron a los correspondientes trozos de cuero a razón de 30 g/pie² (322 g/pie²) mediante felpa.

Los cueros luego se secaron a 40°C durante 1 hora y acondicionó convenientemente (14) a los efectos de evaluar diver-

T A B L A I

COMPOSICION DE LAS EMULSIONES

| Emulsión | Monómero polimerizado | Tg (°C) |
|----------|------------------------|---------|
| CITEC 1 | Acrilato de Etilo | - 23 |
| CITEC 2 | Acrilato de Butilo | - 70 |
| CITEC 3 | Metaacrilato de Metilo | 105 |
| CITEC 4 | Acrilato de Metilo | 3 |

T A B L A II

BREAK (0 = malo; 10 = muy bueno)

(Score correspondiente al cuero control = 5,0)

| Resina | Break del cuero impregnado | Aumento de Break respecto al control |
|---------|----------------------------|--------------------------------------|
| CITEC 1 | 8,5 | 3,5 |
| CITEC 2 | 7,8 | 2,8 |
| CITEC 3 | 8,5 | 3,5 |
| CITEC 4 | 10,0 | 5,0 |

Las propiedades.

ENSAYOS Y RESULTADOS

Firmeza de la Flor del Cuero (Break)

El break o soltura de flor se evaluó subjetivamente, antes y después del proceso de impregnación, doblando al cuero en la palma de la mano con su lado flor hacia adentro y ordenándolo según una escala 0 a 10, donde los valores más altos representan muy buena firmeza de flor.

La tabla II exhibe los resultados de esta evaluación del break.

Rigidez

Fue evaluada subjetivamente antes y luego de impregnar los cueros, doblandolos en la palma de la mano con su flor hacia el interior y ordenándolos en seis grupos (0 a 5). Los valores más elevados indicando una mayor rigidez. En la tabla III se consignan los resultados obtenidos para cada resina impregnante en estudio y los incrementos operados con respecto al cuero control sin impregnar.

Módulo Elástico

El módulo elástico del cuero fue medido mediante un dinamómetro INSTRON, graficando la deformación versus el esfuerzo.

Este ensayo se practicó sobre probetas duplicadas de cueros controles e impregnados, y sus respectivas capas flor y corium obtenidas por hendido de dichos cueros al nivel de las raíces de los pelos mediante un equipo Fortuna.

La tabla IV exhibe los valores de módulos elásticos de los cueros impregnados medidos a 2 por ciento de deformación y su incremento respecto al cuero control.

T A B L A III

RIGIDEZ (0 = muy flexible; 5 = muy rígido)
(Score correspondiente al cuero control = 2,0)

| Resina | Rigidez cuero impregnado | Aumento rigidez sobre control |
|---------|--------------------------|-------------------------------|
| CITEC 1 | 4,8 | 2,8 |
| CITEC 2 | 4,2 | 2,2 |
| CITEC 3 | 4,6 | 2,6 |
| CITEC 4 | 4,8 | 2,8 |

T A B L A IV

MODULO ELASTICO DEL CUERO IMPREGNADO MEDIDO AL 2 POR CIENTO DE DEFORMACION (g/mm^2)

(Módulo del cuero control = 1.444 g/mm^2)

| Resina | Módulo del Cuero impregnado | Aumento del Módulo respecto control |
|---------|-----------------------------|-------------------------------------|
| CITEC 1 | 2.504 | 1.060 |
| CITEC 2 | 2.381 | 937 |
| CITEC 3 | 2.406 | 962 |
| CITEC 4 | 2.517 | 1.073 |

En la tabla V se muestran ahora los módulos elásticos a igual deformación de las capas flor y corium de tales cueros impregnados. En ambas tablas se indican la resina impregnante empleada.

Conclusiones

De la tabla II es fácil detectar que el mayor incremento de break lo provocó la resina CITEC 4 (acrilato de metilo), seguida por las resinas CITEC 1 y 2 (acrilato de etilo y metaacrilato de metilo respectivamente). El menor aumento de break correspondió a los cueros impregnados con la resina CITEC 2 (acrilato de butilo).

Con respecto a la rigidez del cuero (tabla III) se observa que cuando se aplicó un polímero formador de película (emulsiones CITEC 1, 2 y 4), aumenta al incrementarse la dureza de dichos polímeros. Sin embargo, cuando se aplicó un polímero que no forma película (emulsión CITEC 3), bajo las condiciones de impregnación del cuero (temperatura y presión), la rigidez de dicho cuero no puede deducirse a partir de la dureza del polímero.

De esta forma, la resina CITEC 3, a base de metaacrilato de metilo, otorgó al cuero un menor aumento de rigidez que la CITEC 1 a base de acrilato de etilo, a pesar de la gran diferencia existente entre las temperaturas de transición vítrea de ambos polímeros (tabla I).

Estos resultados coinciden con las comprobaciones que al respecto cita Zurabjan en un minucioso estudio (15).

Así mismo, la ordenación de resultados de las mediciones del módulo elástico del cuero entero (tabla II y IV) coincide con aquella correspondiente a la medición subjetiva de la rigidez, hecho que ya señaláramos en un estudio previo (3).

Pero en verdad, el punto importante y objetivo fundamental de este trabajo, es la variación relativa (ΔRM) que se provoca en el valor de los módulos elásticos de las capas flor y carne del cuero impregnado con respecto a igual relación de valores del cuero control no impregnado, que se expresa mediante la ecuación:

T A B L A V

MODULOS ELASTICOS DE LAS CAPAS FLOR Y CORIUM DEL CUERO IMPREGNADO MEDIDOS AL 2 POR CIENTO DE DEFORMACION
(g/mm²)

(Módulos del cuero control, capa flor = 6074
y capa corium = 414)

| Resina | Módulos | |
|---------|-----------|-------------|
| | Capa flor | Capa corium |
| CITEC 1 | 8.021 | 224 |
| CITEC 2 | 6.857 | 241 |
| CITEC 3 | 6.619 | 194 |
| CITEC 4 | 11.006 | 214 |

T A B L A VI

VARIACION DE LA RELACION DE LOS MODULOS ELASTICOS DE LAS CAPAS FLOR Y CORIUM DEL CUERO IMPREGNADO CON RESPECTO AL CUERO CONTROL (Δ RM) E INCREMENTO DE BREAK OBTENIDO CON CADA RESINA EN ESTUDIO

| Resina | Δ RM | Incremento de Break |
|---------|-------------|---------------------|
| CITEC 1 | 21,1 | 3,5 |
| CITEC 2 | 13,8 | 2,8 |
| CITEC 3 | 19,4 | 3,5 |
| CITEC 4 | 36,8 | 5,0 |

$$\Delta RM = \left(\frac{MF}{MC} \right)_{\text{impregnado}} - \left(\frac{MF}{MC} \right)_{\text{control}}$$

donde: MF = módulo elástico de la capa flor
 MC = módulo elástico de la capa corium

En la tabla VI se consignan los valores de estas relaciones para las resinas en examen y los incrementos de break producidos en el cuero impregnado.

De dicha tabla se aprecia la importancia de la diferencia de relaciones de módulos elásticos. Ward (16) intentó infructuosamente establecer una correlación semejante entre las deformaciones a baja carga de la capa flor y capa corium y el break del cuero.

Nosotros no pretendemos desmentir esos resultados de Ward, pero sí debemos señalar que este autor comparó distintos tipos de cueros, en número relativamente restringido.

Tampoco establecemos en este estudio que un cuero debe exhibir una alta relación MF/MC para que su break sea bueno, pero sí que por impregnación con una emulsión acrílica se produce una variación de dicha relación con respecto al cuero control no impregnado y que cuando mayor es esta diferencia de relaciones (ΔRM) mayor es el aumento de la firmeza de la flor del cuero.

Esta conclusión está por otra parte de acuerdo con la hipótesis del mecanismo del break del cuero que adelantáramos en un estudio previo (11). Naturalmente, atento a nuestra teoría, el ΔRM no es el único factor a tener en cuenta en el mejoramiento del break, también juegan un rol importante la ligazón entre las capas flor y corium del cuero, el ángulo de tejido, etc.

Finalmente, quedaría por estudiar si la correlación hallada es válida para cueros vacunos de diferente fabricación.

COMENTARIO FINAL

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumir-

se del siguiente modo:

1. El break del cuero aumentó en el siguiente orden de las resinas aplicadas: acrilato de butilo < acrilato etilo = metaacrilato de metilo < acrilato de metilo.

2. La rigidez del cuero impregnado aumentó en un orden similar al señalado para su firmeza de flor (break).

3. La resina de metaacrilato de metilo ($T_g = 105^{\circ}\text{C}$) otorgó menor rigidez al cuero que aquella de acrilato de metilo ($T_g = 3^{\circ}\text{C}$).

4. Cuando se aplican polímeros formadores de películas el módulo elástico del cuero aumenta según el siguiente ordenamiento de las resinas: acrilato de butilo < acrilato etilo < acrilato de metilo.

5. Se correlacionó el aumento de break por impregnación con la diferencia existente entre las relaciones de módulos de capa flor y corium para cuero impregnado y control original (ΔRM).

BIBLIOGRAFIA

1. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- J. Soc. Leather Trades Chem., 56, 271, 1972.
2. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- J. Soc. Leather Trades Chem., 56, 299, 1972.
3. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 15, 33, 1972.
4. Sofía A., Vera V. D., Matamala L. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 89, 1973.
5. Sofía A., Vera V. D., Sherffel O. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 106, 1973.
6. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 53, 1973.
7. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg.

- Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 14, 20, 1975.
8. Vera V. D., Sofía A., Vergara J. A. y Egüen D.- LEMIT-ANALES, 1-1975, Serie II, nº 228, 99-110, 1975.
 9. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Ind. Cuero, 15, 111, 1974.
 10. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- LEMIT-ANALES, 2-1975, Serie II, nº 228, 1/13, 1975.
 11. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A.- Rev. Asoc. Química Española Ind. Cuero, 57 (4), 106-117, 1976. LEMIT-ANALES, 2-1976, Serie II, nº 316, 19/39, 1976.
 12. Vergara J. A., Sofía A. y Vera V. D.- LEMIT-ANALES, 2-1976, Serie II, nº 321, 101/155, 1976.
 13. Vergara J. A. y Sofía A.- Memorias 5º Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Uruguay, diciembre 1976.
 14. Método I.U.P./5.- Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Tecnólogos del Cuero (IULCTS).
 15. Zurabjan K. M.- Das Leder 21, 17, 1970.
 16. Ward A. G. y Brooks F. W.- J. Soc. Leather Trades Chem., 51, 199 (1967).