

1 Pròleg

Els cuirs hidrofugats adquireixen més importància cada dia, ja sigui per a articles esportius d'altres prestacions o per a articles més convencionals, seguint les últimes tendències en moda o amb un aspecte més conservador, completament acabats o sense acabar,... El procés d'hidrofugació d'un cuir, per tant, és cada vegada més usual en una adoberia.

Per tal d'aconseguir una hidrofugació idònia cal tractar el cuir tenint en compte un seguit de modificacions sobre el procés habitual, tant en la part d'adobament com en l'acabat. L'optimització del procés d'hidrofugació a l'adobament es va estudiar en el projecte "Estudi del comportament de diferents hidrofugants amb diferents readobaments al crom". El present projecte tracta les operacions d'acabat i completa l'estudi de la hidrofugació del cuir.

2 Resum

La importància dels cuirs hidrofugats ha augmentat considerablement els darrers anys. Això es deu a l'auge d'alguns esports, com ara el golf, el montanyisme i els esports d'aventura en general, que utilitzen calçat i altres articles hidrofugats, i al fet que els consumidors requereixen unes prestacions cada vegada més elevades d'acord amb el preu d'aquests articles que també acostuma a ser elevat.

Així doncs, es demana un nivell d'hidrofugació molt alt per a determinats articles esportius o militars, sempre i quan no es malmeti el confort, l'aspecte estètic i les resistències de l'article. Aquestes variables estan estretament lligades a l'acabat del cuir encara que és clar que les operacions d'adobament marquen la diferència. En un acabat hidrofugat, doncs, cal mantenir o augmentar la hidrofugació obtinguda en els tractaments de ribera tenint en compte les propietats anteriors.

Quan al confort de l'article, és a dir, la transpiració o permeabilitat al vapor d'aigua, depèn del grau d'hidrofugació del cuir: a més hidrofugació, menys permeabilitat i, per tant, menys confortable és l'article. Aquesta propietat és especialment important en calçat. Així doncs, cal arribar a un equilibri entre el nivell d'hidrofugació i la permeabilitat al vapor d'aigua.

Respecte a l'aspecte estètic del cuir, és primordial l'elecció dels productes adequats per a un acabat hidrofugat, sigui quin sigui el tipus d'acabat.

Finalment, pel que fa a les resistències del cuir acabat, cal destacar la problemàtica de l'adhesió de la capa d'acabat sobre un cuir hidrofugat. Si l'ancoratge és insuficient les solideses es veuen afectades.

En aquest projecte es parteix d'uns valors d'hidrofugació de ribera que s'intenten mantenir o augmentar durant les operacions d'acabat del cuir. Per fer-ho, s'utilitzen dos productes hidrofugants: un compost fluorocarbonat i una resina de silicona,

ambdós en medi aquós i en medi solvent, i es combinen amb diferents fons i diferents tipus d'acabat, anilina i pigmentat.

Els valors d'hidrofugació obtinguts es mesuren segons *la IUP-10: assaig dinàmic d'impermeabilitat*. També es mesura la transpiració seguint *la IUP-15: mesura de la permeabilitat al vapor d'aigua*. Altres aspectes s'han observat visualment.

3 L'acabat del cuir

3.1 Objectiu de l'acabat

L'acabat del cuir comprèn el conjunt d'operacions que es realitzen després de l'assecat de la pell adobada. Es basa en l'aplicació, generalment sobre el costat flor, de diferents capes de preparacions seguides dels corresponents assecats, al mateix temps que les pells es sotmeten a diverses operacions mecàniques.

Els objectius de l'acabat són millorar les propietats de la pell adobada, per exemple augmentar la resistència a l'aigua, al fregament, etc; millorar l'aspecte de la pell cobrint-ne els possibles defectes; i donar-li les característiques que es desitjen de cara a la seva comercialització: color, tacte, brillantor, ...

3.2 Composició [1] [16]

En general, l'acabat es compon de les següents capes: impregnació o pre-fons, fons, capes intermitjes i tops, laques o aprestos. Cadascuna d'aquestes capes és, generalment, una mescla de productes de naturalesa química variada. A l'assecar-se, la capa forma un film que proporciona unes característiques determinades en cada cas, però les qualitats finals de l'acabat no sols depenen del tipus de pel·lícula que proporciona una preparació, sinó que també depenen d'on se situï en el gruix de la pell, és a dir, si penetra o queda superficial.

Pre - fons o impregnacions:

El pre-fons és la primera capa de l'acabat i té com a objectiu segellar, en menor o major intensitat, la superfície del cuir. Així s'aconsegueix igualar l'absorció del cuir, ja que aquesta varia segons la zona de la pell, millorar l'ancoratge de les posteriors capes i corregir els baixos de flor. D'aquesta manera també es redueix la quantitat de producte a aplicar en les posteriors capes. Els prefons d'ancoratge poden aplicar-se en fase aquosa o solvent i bàsicament són una emulsió o solució de resines acríliques i/o d'uretà de partícula molt fina. Els prefons per corregir els baixos de flor són una preparació en medi aquós que consta de resines acríliques i/o d'uretà, ceres i lligams proteínics.

Les impregnacions s'utilitzen en els acabats de pells esmerilades. Una impregnació és l'aplicació de quantitats importants d'una mescla de resines generalment acríliques de partícula molt fina i un agent penetrador auxiliar, que és una mescla de tensioactius i dissolvents, sobre la superfície del cuir de manera que penetrin i arribin a la unió entre la capa de flor i la capa reticular. S'apliquen sempre en medi aquós. Les impregnacions milloren la soltura de flor, el "quiebre", les resistències al fregament i a la rascada,... i les parts més buides de la pell guanyen en firmesa i plenitud.

Fons

És la capa fonamental de l'acabat i determina, en gran part, el color, la cobertura, la plenitud, la resistència i les solideses de l'article final, a més dels requeriments especials d'alguns articles.

Segons els productes que s'apliquen en aquesta capa es distingeixen tres tipus d'acabats: anilina, semi-anilina i pigmentat. El primer es caracteritza per dur colorant, el segon, colorant i pigment i el tercer, pigment. Però els tres tipus d'acabat tenen en comú que aquests productes es combinen o poden combinar-se, depenent de l'article, amb lligams proteínics, aigua, resines, agents auxiliars i reticulants. Per tant, hi ha una gran varietat de combinacions que donen lloc a molts acabats amb diferents propietats.

Capes intermitjes

Són les capes auxiliars que fan de pont entre una aplicació i la següent, amb l'objectiu de millorar la fixació de les capes i l'adhesió entre elles i, si s'afegeix algun agent auxiliar, també es poden millorar altres propietats. Els productes que s'utilitzen en les capes intermitjes són, generalment, laques nitrocel·lulòsiques i agents auxiliars (de tacte, ...).

Tops, laques o aprestos

Les capes més superficials de l'acabat i les últimes capes es coneixen amb el nom de tops, laques o aprestos i són les que protegeixen les capes anteriors i determinen l'aspecte final del cuir. Els productes que s'utilitzen en aquestes aplicacions són lligams proteínics, laques nitrocel·lulòsiques, resines acríliques o de poliuretà, ...

En general el terme aprest es refereix a capes de tipus proteínic, on el tacte és un factor molt important. S'obté un cuir d'aspecte i tacte molt càlid. S'entén per laca la capa final amb base de laca nitrocel·lulòsica o poliuretànica generalment. S'obté un cuir amb millors resistències. Es considera top a l'última capa de l'acabat on es determina la propietat més important de l'acabat (tacte, hidrofugació,...).

D'acord amb el tipus de cuir que s'obtindrà i tenint en compte la qualitat del cuir de partida no són necessàries totes les capes anteriors, es poden seleccionar graus intermitjos d'aplicació o sols aplicar les últimes capes. En qualsevol cas l'aplicació de les primeres capes serà més intensa quant a quantitat, mentre que a les últimes capes serà més suau.

3.3 Tipus d'acabat [1]

El tipus d'acabat del cuir es pot classificar segons la tècnica emprada, segons els productes utilitzats en la formulació, segons l'efecte i poder cobrent,...

Segons el poder cobrent: acabat anilina
 acabat semianilina
 acabat pigmentat

Segons l'article al qual es destina el cuir:

- a) Acabats per cuirs adobats al crom: marroquineria
 napa de confecció
 tapisseria
 empenya de sabata
- b) Acabats per cuirs adobats al crom esmerilats: ante
 nobuck
 afelpat
- c) Acabats per pells de corder: napalan
 ante-llana

Acabat anilina

Normalment s'aplica sobre cuirs d'alta qualitat amb poques irregularitats, com pells de vedell, de cabra o de rèptils. També es pot aplicar sobre cuirs de baixa qualitat que han estat gravats prèviament de manera que no presentin cap defecte superficial.

Es tracta d'un acabat molt subtil, el film que es forma és transparent i no ha de contenir cap tipus de pigment ni d'altres productes cobrents per tal de mantenir l'aspecte natural de la pell tenyida. Els efectes de vivesa, contrast o igualació s'aconsegueixen mitjançant l'ús de colorants. S'ha de poder observar perfectament el porus de la pell i, en cas de pell gravada, el relleu del gravat.

Acabat pigmentat

És un acabat amb elevat poder de cobertura que s'aconsegueix amb l'utilització de quantitats importants de pigments. Aquests productes no deixen veure bé el porus de la pell. L'objectiu d'aquest tipus d'acabat és donar brillantor, resistència a la llum, a l'aigua, al fregament sec i humit i, a més, igualar la superfície dissimulant els defectes del propi cuir o les irregularitats degudes a una mala elaboració. Així doncs, s'aplica un acabat pigmentat sobre pells de flor deficient o corregida.

Acabat semianilina

És un intermig entre els dos anteriors. S'aplica sobre cuirs que presenten alguna irregularitat i té cert poder cobrent degut a l'addició moderada de pigments en combinació amb els colorants per donar efectes de vivesa.

3.4 Productes que s'utilitzen en un acabat [1] [9] [16]

Pigments

Són substàncies amb color, insolubles en aigua i en solvents orgànics, en forma de pols i disperses en aigua. Com que no reaccionen amb el cuir s'han de fixar al substracte mitjançant un lligam.

Donen color, opacitat i brillantor si es combinen amb lligams resínics, a més de protegir el cuir, ja que confereixen certa resistència a l'aigua i a la flexió, durabilitat i bona adhesió de la capa d'acabat amb el cuir.

Els pigments per la seva naturalesa poden ser orgànics o inorgànics. Els primers proporcionen més brillantor, més poder colorant i menys opacitat; mentre que els segons tenen millors resistències a la llum, a la calor, als productes químics,...

Per tal de poder-los aplicar s'han de dispersar. Aquestes dispersions contenen, a més del pigment, lligams tals com caseína, nitrocel·lulosa, resines acríliques, poliuretàniques, viníliques o de butadiè, humectants, protectors, envoltants, plastificants i càrregues. Les característiques a tenir en compte en les dispersions pigmentàries són la viscositat, la concentració de pigment i del col·loide protector, la temperatura, el tipus de lligam i el dissolvent.

Colorants

Són substàncies orgàniques amb color, solubles en aigua i en solvents orgànics i tenen la capacitat de fixar-se al cuir mitjançant grups reactius. Les substàncies colorants es caracteritzen per tenir una part de la mol·lècula amb insaturacions, electrònicament inestable, que s'encarrega de l'absorció de la llum. Es coneix com a part cromòfora. Els principals grups que la formen són el nitro, l'azo, l'antracè, l'azín,... L'altra part de la mol·lècula és la que conté els grups encarregats de reaccionar amb el substrat. Aquests grups s'anomenen auxocroms i els més importants són el sulfonat, el carboxilat, el sulfonamida i l'amònic.

Existeixen molts tipus de colorants de diferent composició química i diferent aplicació sobre el cuir. Els que s'utilitzen en l'acabat del cuir són els de complexe metàl·lic 1:1 ó 1:2. Aquesta relació indica, dins l'estructura del complexe colorant, la proporció d'àtoms de metall (crom o un altre metall) respecte de mol·lècules de colorant. L'enllaç entre l'àtom de crom del complexe i el cuir permet obtenir bona fixació, igualació i bones solideses.

Lligams

L'objectiu dels lligams és adherir els productes d'acabat sobre la superfície del cuir de manera durable. Són productes filmògens capaços de formar una pel·lícula, per assecat, sobre la superfície on s'apliquen i poden englobar dins la seva estructura altres productes sense modificar gaire les seves propietats.

Són substàncies orgàniques que es troben en forma de polímers i, en general, donen poc reblaniment, donen duresa i solidesa a l'aigua,... es poden dividir en termoplàstics i termoestables.

Els lligams termoplàstics estan constituïts per polímers sintètics i es caracteritzen per estovar-se amb la temperatura, és a dir, es deformen amb la calor i al refredar-se tornen a la seva forma normal. Els principals lligams d'aquest tipus que s'utilitzen a la indústria del cuir són les resines acríliques, les poliuretàniques, les butadièniques i les viníliques. Cadascun d'aquests polímers té propietats específiques segons la seva base química de manera que es disposa d'un gran ventall de propietats, des de la màxima flexibilitat, tenacitat, resistència als dissolvents, possibilitat de reticulació, varietat de balanços hidrofílic/lipofílic, permeabilitat al vapor d'aigua, etc.

Els lligams termoestables són de naturalesa proteínica i es caracteritzen per la seva estabilitat tèrmica. Formen pel·lícules molt brillants, poc flexibles i poc elàstiques, una mica dures, amb bona resistència als solvents i excel·lents solideses al fregament i al rascat. Els principals lligams proteínics són la caseína i les albúmines. Com que aquests lligams no tenen gaire capacitat enllaçant els films formats poden presentar problemes d'ancoratge, de manera que cal combinar-los amb lligams resínics o bé no utilitzar-los per preparacions amb molt contingut de pigment.

Els lligams termoplàstics o resines es presenten en forma d'emulsió o dispersió lletosa, amb una concentració de sòlids d'entre el 30% i el 60%. Els lligams proteínics, en canvi, es presenten en forma de solució viscosa translúcida.

Reticulants

Són substàncies que s'utilitzen per millorar les propietats físiques d'un acabat. Actuen unint les diverses mol·lècules de la pel·lícula d'acabat entre sí, és a dir, reticulant el polímer que forma el film. S'aconsegueixen millorar solideses en detriment, però, de la flexibilitat i l'elasticitat.

Els reticulants reaccionen amb els grups reactius de les cadenes polimèriques unint-les i formant una malla molecular molt ramificada. Han de tenir, al menys, dos punts reactius per unir les cadenes i, per tal que la reacció es produeixi, l'energia necessària se subministra en forma de calor, encara que també depèn del temps. Hi ha diversos tipus de reticulants: compostos epoxi, ions metàl·lics multivalents, aziridines polifuncionals, isocianats, etc. El formol és el reticulant que reticula els lligams proteínics.

Productes auxiliars

Entre aquests productes es poden citar les ceres, matejants, reblanidors, espessidors, penetradors, agents de tacte superficial, etc.

Ceres: Són productes sòlids a temperatura ambient que fonen amb rapidesa, tenen tacte untuós i diversos graus de brillantor i plasticitat. Són insolubles en aigua i s'incorporen a l'acabat mitjançant una emulsió aquosa o dissoltes en algun solvent orgànic. S'utilitzen en els aprestos per modificar el tacte i la brillantor, i en les capes intermitges redueixen la duresa del film i l'adherència a la placa al planxar.

Matejants: Són substàncies inerts, de pes específic baix i d'elevat índex de refracció que a l'incorporar-les a la pel·lícula d'acabat tendeixen a situar-se pròximes a la superfície i redueixen la seva brillantor i transparència.

Reblanidors: Són substàncies inerts de partícula gran amb un elevat pes específic i d'índex de refracció baix que es situen a la part inferior de la pel·lícula d'acabat augmentant-ne el gruix i sense influir en el seu aspecte extern.

Plastificants: Són productes que a l'incorporar-los al film d'acabat n'augmenten la seva flexibilitat, bé per interposició física entre les mol·lècules del polímer, bé per interacció amb elles.

Espressidors: Són additius incorporats a la solució d'acabat per augmentar-ne la viscositat, ja que cada tipus de màquina d'aplicació de l'acabat requereix una viscositat determinada.

Penetradors: Són productes que varien la tensió superficial de les preparacions d'acabat i, per tant, la seva major o menor absorció en el gruix de la pell.

Agents de tacte superficial: En el tacte superficial de la pell influeixen el tipus i el gruix de les diverses capes d'acabat aplicades, però la més important és la última. Com agents de tacte hi ha les silicones, les emulsions de ceres, alguns tipus d'olis, etc. Mitjançant la seva combinació o aplicats per sí sols s'aconsegueixen tactes greixosos, sedosos, cerosos, ...

Laques: Normalment són de nitrocel.lulosa, encara que també hi ha laques d'acetobutirat de cel.lulosa, de poliuretà i de resines acríliques. S'utilitzen com a protecció final de l'acabat, contra el ratllat, el desgastament, l'abrasió,... i també en capes intermitges per facilitar el planxat. Són productes filmògens que formen pel.lícules de duresa i brillantor variables i amb bones solideses al fregament.

Hidrofugants: Són productes que augmenten la resistència a l'aigua de la superfície del cuir sense disminuir gaire la permeabilitat al vapor d'aigua. Els hidrofugants més utilitzats per a l'acabat del cuir són:

- Silicones
- Fluorocarbonats
- Ceres
- Complexes metàl.lics d'àcids grassos de cadena llarga
- Greixos crus i olis

Dissolvents [4] [8]

Una formulació d'acabat pot ser en fase aquosa o en fase orgànica. Els solvents utilitzats en formulacions en fase orgànica són etilglicol, isopropanol, n-butanol, ciclohexanona, MEK, etc.

S'utilitzen per dissoldre alguns components de la formulació d'acabat, per regular la penetració de la preparació i com a agent coagulant en la formació de la pel·lícula de resines. Les principals característiques dels dissolvents són la polaritat i el calor d'evaporació.

Per exigències mediambientals i de seguretat es tendeix a eliminar els acabats amb solvents orgànics i substituir-los per formulacions en medi aquós encara que els resultats aconseguits fins ara amb formulacions aquoses no són equiparables als aconseguits utilitzant solvents.

Els avantatges dels acabats amb solvents orgànics en comparació amb els acabats aquosos són: millor assecat ja que el calor d'evaporació dels solvents és més baix que el de l'aigua, major extensibilitat de l'acabat i millor resistència al fregament humit ja que es forma un film més continu i, en general, millors solideses i tacte.

3.5 Físico-química de l'acabat

Els fenòmens de superfície que permeten la penetració dels productes a l'estructura del cuir i que sostenen les diferents capes d'acabat a sobre d'ell tenen molt a veure amb l'equilibri d'humectabilitat, la penetració i l'adhesió.

Tensió superficial [12] [13]

La tensió superficial és una mesura directa de les forces intermoleculars i es relaciona amb la cohesió de les molècules. S'expressa en N/m.

El sistema descrit en la següent figura és un líquid en contacte amb el seu vapor. Per augmentar l'àrea de la interfase és necessari portar les molècules de l'interior cap a la superfície, de manera que s'ha d'efectuar un treball contra les forces de cohesió en el líquid.

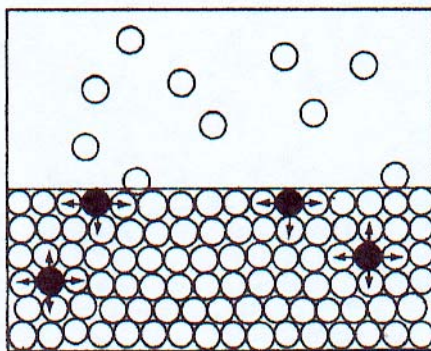


Fig. 1 Sistema líquid-vapor

Per tant, l'energia lliure molar de la superfície del líquid és més alta que la que existeix en el sí del mateix.

L'origen molecular d'aquesta propietat es deu a les atraccions no compensades que experimenten les molècules de la superfície i que condueixen a una atracció que tendeix a unir-les al líquid. Sobre aquesta base, és lògic suposar que en una petita porció aïllada d'un líquid les atraccions conjuntes de les seves molècules conduiran a formar una gota de forma més o menys esfèrica.

És d'aplicació més general la relació que existeix entre la tensió superficial i l'energia superficial. La tensió superficial es pot interpretar com l'energia per unitat d'àrea superficial. D'aquesta manera la tendència de la superfície a reduir el seu tamany és un exemple d'un sistema que tendeix a una configuració d'energia lliure més baixa.

Les tensions superficials dels sòlids es determinen experimentalment mitjançant la mesura de l'angle de contacte inicial estàtic (sobre una superfície perfectament horitzontal) o dinàmic (amb el mètode de la placa inclinable). L'angle de contacte es determina il·luminant amb un raig de llum una gota sobre una superfície i projectant la imatge sobre una pantalla on l'angle de contacte es mesura acuradament.

Humectabilitat [2] [5]

El sistema cuir (substrat) i l'aplicació es troben en equilibri. Quan dues superfícies estan en contacte, en aquest cas un líquid i un sòlid, la facultat del líquid d'expandir-se sobre el sòlid i adherir-s'hi depèn del seu angle de contacte inicial, a condició que el líquid i el sòlid no reaccionin químicament l'un amb l'altre (a no ser que hi hagi un estat d'equilibri); que la superfície del sòlid sigui llisa i horitzontal, i que l'atmosfera en el lloc d'aplicació del líquid sobre el sòlid estigui saturada del vapor del líquid.

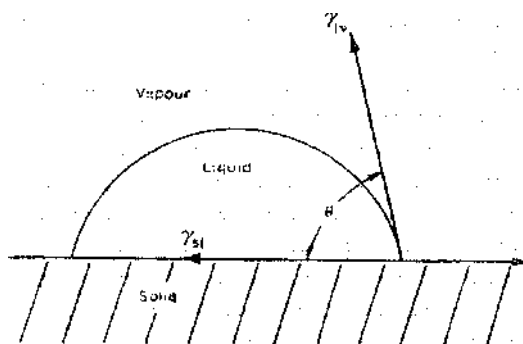


Fig. 2 Gota de líquid en equilibri sobre una superfície sòlida

L'equació fonamental que expressa l'equilibri d'una gota de líquid de tensió superficial γ sobre un sòlid de tensió superficial γ_s és:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta$$

On γ_{sl} és la tensió interfacial i θ és l'angle de contacte de la gota, que és l'angle que produeix una gota de líquid al contactar inicialment amb una superfície. L'equació només és certa si la gota és el suficientment petita perquè l'efecte d'aplastament degut al seu propi pes sigui despreciable.

Per a un volum constant de gota, el desplegament d'aquesta està en raó inversa a l'angle θ i, per tant, en raó directa al cosinus de θ .

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma}$$

Si l'angle de contacte és menor de 90° el $\cos \theta > 0$ i s'obtindrà una bona humectació. Al contrari, si l'angle de contacte és major de 90° el $\cos \theta < 0$ i el líquid no humectarà el cuir.

Per tal que el líquid s'estengui més i humecti millor el substrat s'ha de disminuir θ , o sigui augmentar $\cos \theta$, de manera que cal disminuir la tensió superficial del líquid γ . Això s'aconsegueix afegint tensoactius a la preparació.

De totes maneres, tots els mètodes d'aplicació necessiten temps controlats d'humectació, depenent de la floculació superficial de la solució aplicada i de l'equipament usat.

Penetració [1] [15]

La penetració de la solució d'acabat dins el cuir es relaciona amb la tensió superficial i la viscositat de la solució.

La velocitat de penetració d'un líquid, V , ve donada per l'equació d'Stokes i Sandmeyer:

$$V = \frac{P \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\eta}$$

On: P: mesura de la porositat del substrat
 γ : tensió superficial del líquid
 η : viscositat del líquid
 θ : angle de contacte

A menor viscositat del líquid, més ràpida i efectiva és la penetració. A major porositat del substrat, millor penetració. És obvi que com millor humecti el substrat el líquid, millor penetració. Però no és tan obvi el fet que, a major tensió superficial del líquid, més ràpida és la penetració, ja que la velocitat de penetració i la tensió superficial són directament proporcionals. Això es deu al fet que el líquid penetra dins el substrat mitjançant fenòmens de capilaritat, condicionats per la tensió superficial.

Adhesió [1] [3]

L'adhesió és la capacitat de les capes d'acabat d'ancorar-se sobre el cuir i entre elles mateixes. Per obtenir una bona adhesió cal que la superfície del cuir sigui humectable, per tant que no contingui greixos o altres productes amb efecte hidrofugant, i que la penetració de la solució dins el cuir sigui suficient.

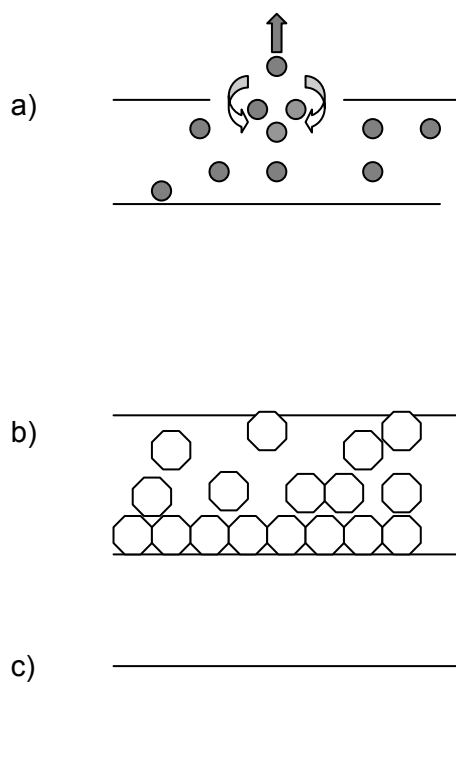
Un aspecte a tenir en compte és l'adhesió específica, generada per forces físiques i químiques, que s'estableix entre la solució d'acabat i el cuir mitjançant la formació d'enllaços covalents, iònics, ponts d'hidrogen i forces de Van der Waals. Per tal que aquests enllaços es puguin establir cal que hi hagi contacte a nivell intermolecular entre la solució d'acabat i el cuir, és a dir, cal que hi hagi una bona humectació del cuir per part de la preparació d'acabat. Com que el cuir és un substrat amb caràcter clarament polar, les interaccions electrostàtiques dels grups $-OH$ i $-COOH$ asseguren l'adhesió de la solució de la capa d'acabat mitjançant ponts d'hidrogen i forces de Van der Waals.

Un altre aspecte important és l'adhesió mecànica, que és la deguda a la penetració per pressió o per capilaritat de la solució d'acabat dins el cuir.

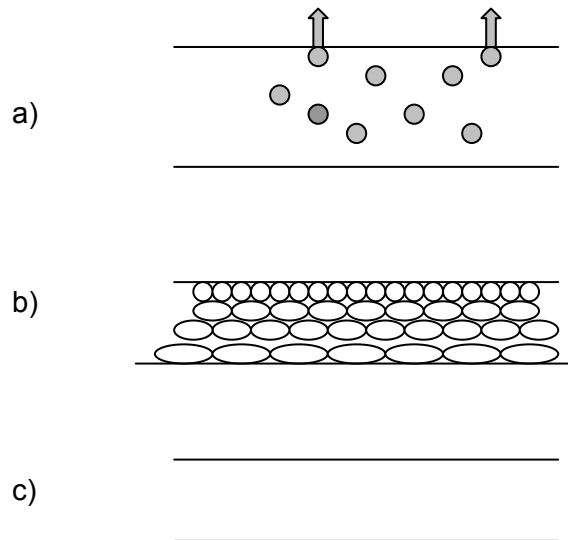
3.6 Formació de la capa d'acabat [1] [4]

Cal distingir entre els acabats amb solvents orgànics i els acabats aquosos.

En un acabat amb solvents orgànics, un cop aplicada la solució d'acabat sobre la superfície del cuir, el dissolvent s'evapora i es forma el film. Es distingeixen tres etapes: (a) en la primera els orificis d'evaporació permeten l'intercanvi de posicions de les mol.lècules de solvent i la seva ràpida rotació des de l'interior cap a l'exterior; (b) en la segona fase, a mesura que l'evaporació va avançant, tenen lloc reaccions mol.leculars que formen nous agregats que es distribueixen en el gruix del film; (c) en la tercera etapa s'acaba l'evaporació i la distribució dels nous agregats mol.leculars i s'obté la pel.lícula de polímer, que no és del tot homogènia ja que els agregats de major tamany sedimenten sobre la superfície del cuir mentre que els de menor tamany queden al damunt.



La formació del film en un acabat aquós també consta de tres fases: a) en l'etapa inicial hi ha una evaporació constant d'aigua; b) en l'etapa intermitja, quan bona part de l'aigua està evaporada i s'incrementa la viscositat de la capa, les mol.lècules de polímer entren en contacte i es deformen; c) i en l'etapa final, quan sols queden restes d'aigua, es produeix la fusió de les mol.lècules. En els acabats aquosos s'obté un film menys homogeni que en els acabats amb solvents orgànics. Això es deu a què l'efecte de fusió pel propi pes de les mol.lècules és més intens en les mol.lècules de la base que en les de la superfície. Per tant, en la superfície s'obté un film més discontinu, amb la consegüent pèrdua de propietats.



Per a la correcta formació del film cal eliminar completament el solvent. Per fer-ho, en un acabat aquós és imprescindible aplicar calor al sistema ja que el calor d'evaporació de l'aigua és molt alt. En canvi, el calor d'evaporació d'un solvent orgànic és més baix.

4 Hidrofugació de l'acabat

4.1 Usos dels cuirs hidrofugats

Els cuirs hidrofugats s'utilitzen sobretot per a la fabricació de calçat esportiu i militar, i per a calçat i guants de protecció, però ocasionalment també s'usen per a confecció, calçat d'ús quotidià o marroquineria.

En general, el grau d'hidrofugació que es demana per a calçat militar, pels articles esportius i pels de protecció és molt més alt que per a la resta d'articles.

4.2 Hidrorepel·lència i hidrofugació

Cal distingir entre un cuir repel·lent a l'aigua i un cuir hidrofugat. El primer es caracteritza per tenir un acabat repel·lent a l'aigua de manera que quan es mulla la seva superfície s'observa un efecte de perleig, però al cap d'un cert temps de remull el cuir acaba absorbint aquesta aigua; en canvi, un cuir hidrofugat no absorbeix ni transmet aigua al llarg de tota la seva secció dins un temps raonable de remull, que s'ha establert en 2 hores. [17]

Una hidrofugació permanent solament s'aconsegueix tractant químicament el cuir durant el procés d'adobament. En cas que només es tracti la superfície del cuir, l'efecte hidrofugant no està al llarg de tota la secció i, per tant, només és temporal. Una hidrofugació total té molts avantatges, com ara evitar que el calçat es mulli totalment i es torni pesat i feixuc, a més, el cuir es conserva tou i flexible durant més temps malgrat haver-se mullat. Un tractament superficial és adequat quan sols interessa obtenir certes propietats superficials com conservar els articles més nous durant més temps o millorar-ne les propietats de neteja. [14]

4.3 Físico-química de la hidrofugació

Els compostos hidrofugants que s'apliquen sobre la superfície del cuir n'augmenten la repel·lència a l'aigua. Aquests compostos tenen una tensió superficial molt baixa de manera que a l'incorporar-los a l'estructura superficial del cuir li confereixen aquesta propietat. Així, quan el cuir arriba a un valor de tensió superficial per sota del que correspon al líquid que intenta humectar-lo es crea una barrera química que impedeix el pas del líquid sense tamponar els espais interfibrilars.

Alguns dels productes hidrofugants que s'utilitzen són hidrocarburs, olis, ceres, ésters d'àcids grassos, silicones, fluorocarbur, etc. Tots ells són compostos amb baixa energia superficial o tensió superficial.

Si la tensió superficial del líquid és menor que la del substrat a humectar, el líquid s'escamparà espontàniament i l'humectarà. Si el líquid té una tensió superficial més alta que el cuir, aquest no s'humectarà i el líquid restarà sobre el cuir com a gota, és l'efecte de perleig.

Segons l'equació d'humectabilitat:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma}$$

Un angle de contacte inicial, θ , major de 90° implica que el líquid no humecti la superfície, mentre que un angle menor de 90° permet la humectació del substrat per part del líquid i fa possible la penetració. Això s'aconsegueix afegint tensoactius a la preparació per tal de disminuir la tensió superficial del líquid humectant, γ . En un acabat hidrofugat, però, l'ús de tensoactius és contraproductiu. Per tant, per a un valor determinat de tensió superficial del substrat, γ_s , el líquid s'estendrà més quan major sigui el valor de γ_s en comparació amb el valor de tensió interfacial, γ_{sl} . [15]

Se sap per la pràctica que, malgrat que el cuir té una debil tensió superficial, amb el temps acaba per humectar-se. Segurament influeix l'acció del líquid sobre l'estructura de la superfície, donant un resultat de tensió superficial del cuir dinàmica. [1]

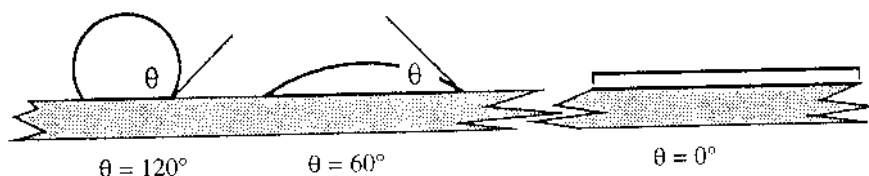


Fig. 3 Representació de l'angle de contacte inicial

En un acabat hidrofugat, un angle de contacte de 120° fa que no hi hagi humectabilitat del cuir per part del líquid, que tampoc s'escamparà, és l'efecte del perleig. Amb un angle de 60° hi haurà humectació però el líquid no s'escamparà del tot. Amb un angle de contacte de 0° i haurà escampament i humectació espontanis. [15]

Taula 1 Tensió superficial d'alguns compostos

Tensió superficial (mN/m)	Fibra	Líquid
70-80		Aigua
40-50	Niló Poliéster	Llet Vi
30-40	Clorur de polivinil (PVC) Polietilè (PE) Llana	Olis parafínics Oli d'oliva
20-30	Polipropilè (PP) Silicona Fluorur de polivinil	n-hexadecà Benzè Petroli Gasolina Àcids grassos
10-20	Politetrafluoroetilè	n-heptà
0-10	Fluoroalquilacrilat	

Els productes hidrofugants que es troben en el mercat actualment es basen en les propietats superficials del fluor, combinant-lo amb diferents polímers per tal d'obtenir la resta de propietats desitjades a l'acabat.

Taula 2 Constants físiques atòmiques

	H	F	Cl
Configuració electrònica	1s ¹	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵ 3d ⁰
Radi Van Der Waals (Å)	1.20	1.35	1.80
Electronegativitat (Pauling)	2.1	4.0	3.0
Energia d'ionització (Kcal/mol)	315.0	403.3	300.3
Afinitat electrònica (Kcal/mol)	17.8	83.5	87.3
Polaritat àtom (10 ⁻²⁴ cm ³)	0.67	0.56	2.18
Energia enllaç C-X (Kcal/mol)	99.5	116	78
Longitud enllaç C-X (Å)	1.091	1.317	1.766
Polaritat enllaç C-X (10 ⁻²⁴ cm ³)	2.59	3.84	11.2

El radi i la polaritat de l'àtom de fluor són petits, i la seva electronegativitat és la major de tots els àtoms. A més, la polaritat de l'enllaç carboni-fluor també és petita. Per tant, els compostos que contenen diversos enllaços carboni-fluor tenen baixa cohesió intermolecular i alta energia lliure superficial. Com a resultat, aquests compostos presenten una humectació extremadament baixa per diferents líquids i també baixa adhesió. [18]

Un cop dins l'estructura superficial del cuir, el grup reactiu del polímer hidrofugant reacciona amb les fibres i les recobreix, i el cap fluorat s'orienta cap a la superfície externa, donant lloc a la barrera química que impedeix la penetració de les solucions aquoses i dels olis.

4.4 Problemàtica de l'acabat hidrofugat

L'aplicació de l'acabat sobre un cuir hidrofugat requereix més consideracions que l'acabat sobre un cuir no hidrofugat.

El principal problema és l'adhesió de la capa d'acabat sobre el cuir. Per tal que hi hagi una bona adhesió el primer pas és aconseguir una humectació completa però, pel fet que la superfície del cuir hidrofugat té una baixa tensió superficial, és difícil aconseguir-ho.

Un altre inconvenient és la possible pèrdua d'hidrofugació un cop acabat el cuir, és a dir, un acabat inadequat pot disminuir la hidrofugació de ribera en comptes de mantenir-la o augmentar-la. Això es deu a la incorporació dins la formulació de solvents orgànics polars tals com alcohols, cetones o ésters, de marcat caràcter hidrofílic. En formulacions en base aquosa, els agents emulsionants que contenen els productes també augmenten les propietats hidrofíliques. [19]

A part de reduir la hidrofugació, l'acabat del cuir també pot reduir la permeabilitat al vapor d'aigua. Aquest fenomen és inevitable ja que el recobriment d'acabat pràcticament tanca els porus de la superfície del cuir però, a més, un acabat hidrofugat pot augmentar aquest efecte, de manera que no és aconsellable aconseguir una hidrofugació completa en certs articles que requereixen una bona permeabilitat al vapor d'aigua com ara calçat o guants.

4.5 Agents hidrofugants

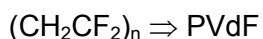
4.5.1 Compostos fluorocarbonats

Un compost fluorocarbonat és un compost orgànic on un alt percentatge dels hidrogens enganxats als carbonis han estat substituïts per àtoms de fluor. Són compostos extremadament estables, incompatibles amb l'aigua i amb l'oli i amb excel·lents propietats superficials. Quan els fluorocarbonats s'assequen o polimeritzen

sobre una fibra, els grups fluorats de la molècula s'orienten cap enfora, de manera que confereixen una tensió superficial molt baixa. [20]

La part de la molècula a la qual el grup perfluoro està enganxat estableix la unió física o química entre aquests grups i la fibra. Aquest enllaç influeix en les propietats de l'acabat hidrofugat, especialment en la durada de la repel·lència a l'aigua i l'oli obtinguda. A més, és aquest grup enllaçant el que té la major influència en el grau d'orientació i cohesió dels grups perfluoro i, per tant, en l'eficiència al produir diferents graus de repel·lència. [20]

Cal tenir en compte que les propietats superficials d'un compost hidrofugant també depenen de la seva microestructura. Als anys seixanta, Pittman estudià la influència de la longitud de les cadenes laterals dels grups perfluoro (Rf) i demostrà que les substàncies amorfes tenen major tensió superficial que les cristal·lines. Aquest fet queda palès al comparar dos compostos fluorats: el fluorur de polivinilidè PVdF i el poliperfluorometilacrilat PPFMA.



El contingut en fluor d'aquests polímers és del 59.3 % i del 59 %, respectivament i la tensió superficial per al primer és de 25 mN/m i per al segon és de 11mN/m. És a dir, amb un contingut en fluor gairebé igual la tensió superficial varia significativament. S'observa, per tant, la influència de les cadenes laterals del grup perfluoro. [18]

Per tal que una superfície presenti una bona hidro-repel·lència és necessari considerar l'angle de contacte estàtic i la morfologia de la superfície. Però també s'ha de tenir en compte una altra mesura: l'angle de contacte dinàmic.

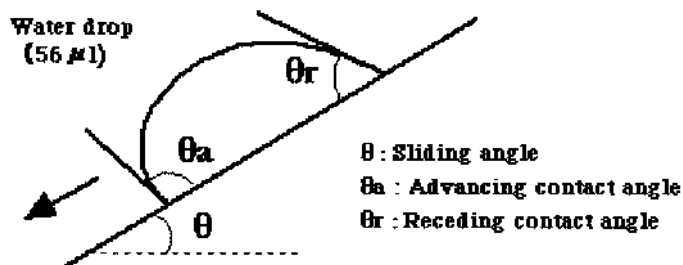


Fig. 4 Representació gràfica de l'angle de contacte dinàmic

Van Damme estudià mitjançant la mesura de l'angle de contacte dinàmic la humectació d'una superfície des del punt de vista de la mobilitat molecular i de la reordenació de les molècules de la superfície. [18]

Posteriorment Ohgawara estudià les característiques de diferents homopolímers de perfluoroalquilacrilat (PFAA) amb diferents longituds de les cadenes del grup perfluoro. Mitjançant la mesura de l'angle de contacte dinàmic demostrà que la hidrofugació depèn de la cristallinització de les cadenes laterals i de la mobilitat molecular de les cadenes. [18]

Finalment, Motonobu ha estudiat recentment les característiques d'hidro-repel·lència del copolímer de perfluoroalquilacrilat/n-alquilacrilat (PFAA/n-AA), comparant diferents longituds de les cadenes laterals de l'AA. Mesurant l'angle de contacte dinàmic ha demostrat que si el grup Rf està cristallinitzat, l'angle de contacte de retrocés és molt petit i l'angle d'avançament és molt gran, de manera que el polímer té una alta humectabilitat. En conclusió, la hidrofugació que presenta el copolímer PFAA/n-AA depèn de la longitud de les cadenes laterals de l'AA. La causa és la mobilitat molecular dels grups perfluoro en la superfície: una baixa hidro-repel·lència a $n < 8$ prové de la regressió dels grups Rf de la interfase aigua-sòlid per tal de minimitzar l'energia lliure de la interfase; una alta hidro-repel·lència a $n > 12$ es deu a que la mobilitat dels grups Rf està restringida a causa de la cristallinització de les cadenes laterals. [18]

Els compostos fluorocarbonats que s'utilitzen actualment com a hidrofugants són cadenes llargues de polímers basats en fluoroalquilacrilats. La tensió superficial del grup perfluoroalquil [R_f: -(CF₂-CF₂)_n-CF₃] és la menor de tots els sòlids existents. Al tractar el cuir amb el fluorocarbonat, els grups R_f cobreixen la superfície de les fibres i li confereixen aquesta propietat superficial.

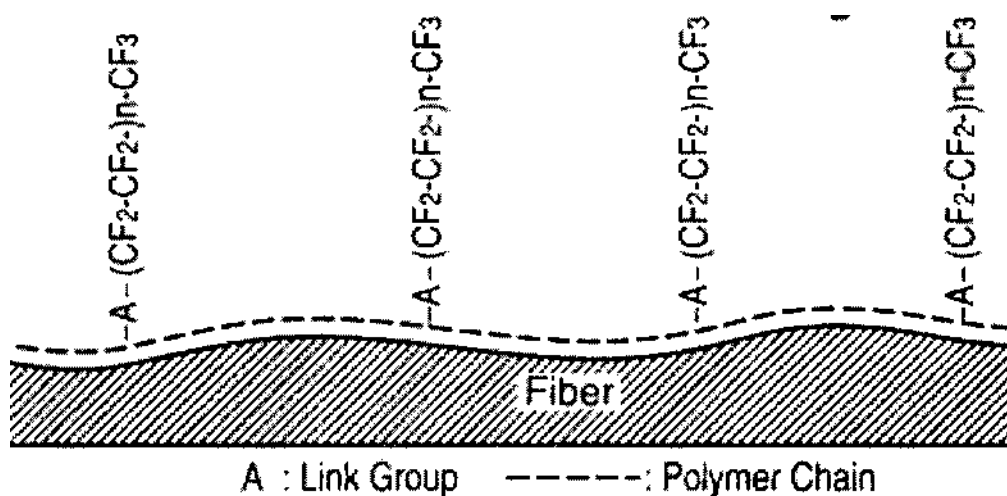


Fig. 5 Funcionament d'un fluorocarbonat

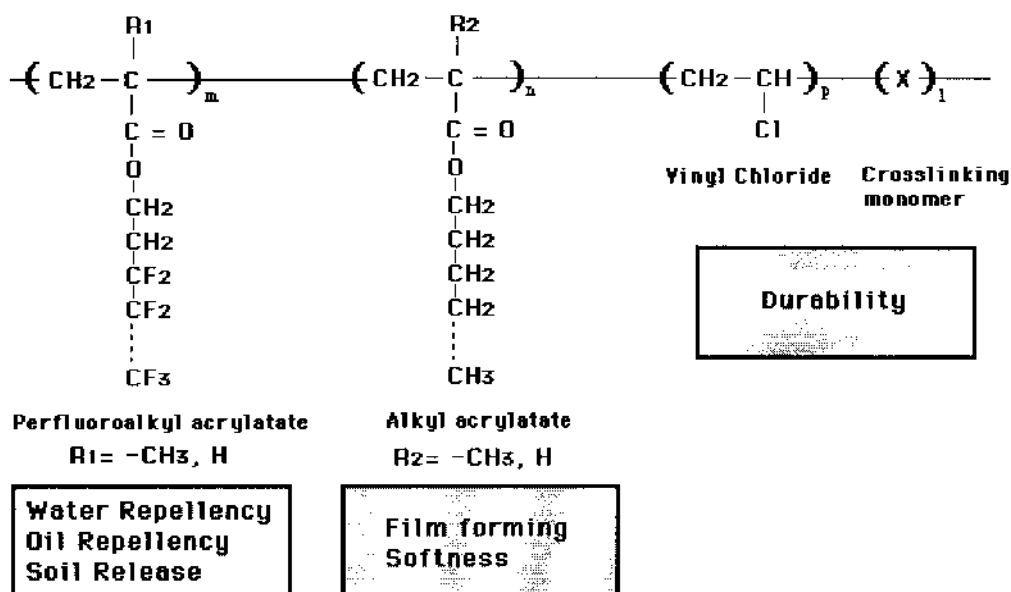


Fig. 6 Estructura d'un compost hidrofugant fluorocarbonat

4.5.2 Resines de silicona

Les resines de silicona estan formades per cadenes d'àtoms de silici i oxigen alterns a les quals s'hi uneixen diferents grups per tal d'obtenir diferents propietats.

Una de les moltes propietats físiques i químiques de les resines de silicona és la seva utilitat com a agents hidrofugants ja que els enllaços polars Si-O permaneixen a la superfície del substrat i els grups que s'hi uneixen, R, que normalment són metils, s'orienten cap a la interfase i presenten hidro-repel·lència. [7]

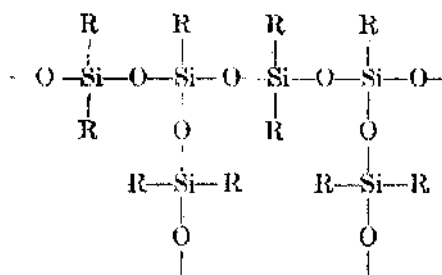
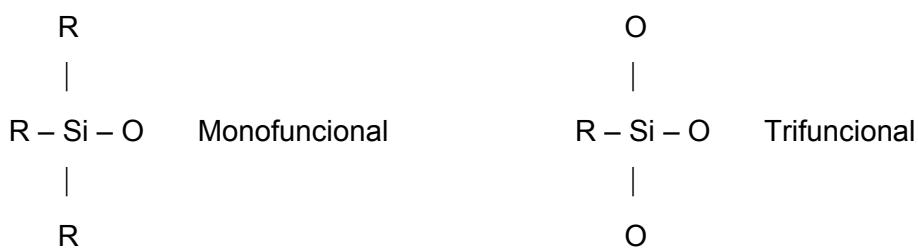
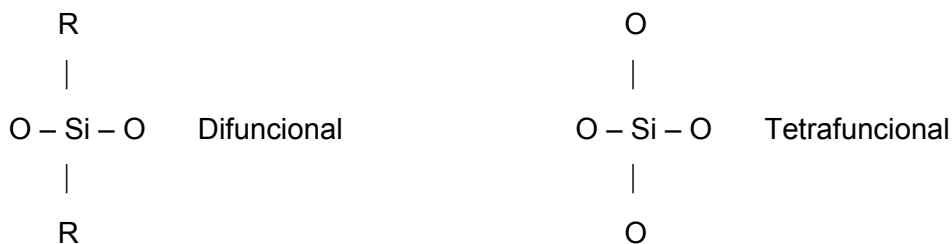


Fig. 7 Part de la mol·lècula de la resina de silicona

L'àtom d'oxigen pot unir-se a l'àtom de silici i crear diferents classes de siloxans, com ara dímers, polímers lineals (silicones) o polimeritzar amb enllaços creuats i formar les resines de silicona. El nivell d'oxidació d'un siloxà es representa per la fórmula: $R_nSiO_{(4-n)}$. [6]





Les característiques més importants de l'enllaç silici-oxigen són l'amplitud de l'angle, la longitud, la flexibilitat, la resistència química i la baixa energia superficial o tensió superficial. [11]

Amplitud de l'angle de l'enllaç silici-oxigen

L'amplitud de l'angle d'enllaç varia entre 105° i 180°. L'angle mig de l'enllaç d'un siloxà és de 130°, per tant, és molt més obert que l'angle de l'enllaç del carboni C-O-C, que és de 111°.

Longitud de l'enllaç silici-oxigen

La longitud de l'enllaç Si-O és de 1'63 Å, mentre que la longitud de l'enllaç C-O és de 1'42 Å.

La major amplitud de l'angle i la major longitud de l'enllaç permeten l'acceptació de diferents grups actius, com ara metil o fluoro, dins l'estructura.

Flexibilitat

Una particularitat de l'enllaç Si-O és la capacitat de rotar lliurement ja que l'energia de rotació requerida és gairebé nul·la. En canvi, per rotar l'enllaç C-C en el polietilè, per exemple, es requereixen 3'3 Kcal/mol, o 4'7 Kcal/mol en el politetrafluoroetilè.

La flexibilitat també es reflexa en la temperatura de transició vítre, que és la més baixa coneguda. Això implica la més alta flexibilitat d'entre els polímers.

Resistència química

Un enllaç Si-O és molt més resistent a l'oxidació i a l'atac per llum ultravioleta que un enllaç C-C. Això es deu al fet que, malgrat que el Si es troba en el mateix grup que el C (IV), pot formar quatre enllaços com ell però no pot formar dobles enllaços Si=Si. En conseqüència, els polisiloxans són més resistents als atacs químics.

Baixa energia superficial

Gràcies a la baixa energia rotacional i a la flexibilitat de l'enllaç, el polímer s'orienta de manera que permet als grups polars inorgànics encarar-se cap al substrat, mentre que els grups metil s'orienten cap a la interfase.

El grup siloxà té una alta energia superficial, altes forces intermoleculares i alta reactivitat. En canvi, el grup metil es caracteritza per tenir una baixa energia superficial a causa de les baixes forces intermoleculares, és poc polar i hidròfob. [11]

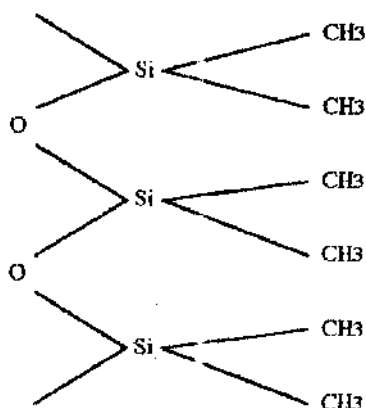


Fig. 8 Representació dels enllaços Si-O i Si-CH₃

Qualsevol grup orgànic es pot substituir en el lloc d'un àtom de silici, però un mínim de tres àtoms de carboni són necessaris per mantenir la mateixa activitat orgànica i compensar l'electropositivitat de l'àtom de silici. L'avantatge d'un compost organofuncional és la capacitat d'enllaçar-se amb altres grups orgànics d'un substrat. [11]

Gràcies a la flexibilitat de l'enllaç Si-O, els grups metil no perden la propietat d'orientar-se cap a la interfase i proporcionar una energia superficial baixa.

Les diferències entre diverses resines de silicona es deuen al tipus de radicals orgànics (R) o altres grups enganxats al polímer, a la longitud de la cadena polimèrica, al grau de reticulació entre les cadenes i, com s'ha dit abans, al tipus de monòmers que formen el polímer.

Les resines de silicona que s'utilitzen com a agents hidrofugants en la indústria del cuir estan formades per combinacions de blocs monofuncionals i blocs tetrafuncionals. Actualment s'hi han substituït part dels radicals metil per grups trifluoropropil, així s'afegeixen les propietats dels grups perfluorats a les de la pròpia estructura de la resina. D'aquesta manera s'aconsegueix potenciar encara més l'efecte hidròfob de la resina de silicona.

5 Hidrofugació de ribera de dos cuirs

5.1 Objectiu

Un cuir hidrofugat es tracta químicament amb un agent hidrofugant durant les operacions de ribera per tal que sigui resistent a l'aigua en tot el seu gruix. El grau d'hidrofugació que s'obté depèn en gran part de la fixació de l'agent hidrofugant en l'estructura de la pell.

En aquest projecte s'utilitzen dues sals de crom: del 33% i del 42% de basicitat, per tal de fixar en menor o major grau l'agent hidrofugant i obtenir dos valors diferents d'hidrofugació de ribera.

5.2 Metodologia

Es parteix de dues pells en wet blue que se sotmeten a les operacions de neutralitzat, readobament, tintura, engreix i hidrofugació. Totes les operacions són comuns per les dues pells menys la fixació de l'agent hidrofugant: un cuir es tracta amb sal de crom del 33% de basicitat i l'altre amb sal de crom del 42% de basicitat.

Per a obtenir un bon nivell d'hidrofugació cal tenir en compte certs aspectes:

- evitar l'ús de tensioactius i sals minerals i, en general, de qualsevol producte hidròfil.
- neutralitzat totalment atravesat per millorar la posterior penetració dels agents readobants, del colorant, dels olis de l'engreix i dels productes hidrofugants.
- temps llarg, temperatura moderada i bany curt durant el procés d'hidrofugació per millorar la penetració dels agents hidrofugants.
- rentats exhaustius durant tot el procés per eliminar possibles restes de qualsevol producte de caràcter hidròfil.

- per tal de fixar l'agent hidrofugant, les sals de crom de major basicitat han demostrat millors resultats, ja que el major nombre de grups hidroxils presents en la molècula facilita la formació d'enllaços coordinats entre l'agent hidrofugant i les fibres de la pell.

Percentatges sobre pes rebaixat.

Operació	%	Producte	°C	min	pH
Rentat					
	200	Aigua	40		
	0.1	Àcid acètic 1:5		10	
Escórrer					
Neutralitzat					
	150	Aigua	35		
	2	Formiat sòdic		15	
	2	Bicarbonat sòdic		90	6.5
Escórrer					
Readobament					
	100	Aigua	40		
	2	Resina acrílica (1)		40	
	2	Mimosa			
	1.5	Sintètic fenòlic (2)		90	
Escórrer					
Rentat					
	150	Aigua	50	10	
Escórrer					
Tintura					
	150	Aigua	50		
	1	Colorant àcid		40	
Escórrer					

Engreix					
	150	Aigua	50		
	2	Oli de pota de bou sulfitat (3)			
	4	Oli sintètic hidrofugant (4)		60	
	2	Àcid fòrmic 1:5		20	<4
Escórrer					
Hidrofugació					
	100	Aigua	40/50		
	2	Agent hidrofugant (5)			
	0.2	Polímer readobant (6)		40	
	4	Sal de crom		90	<4
Escórrer					
Rentat					
	150	Aigua	50	10	
Cavallet 2 dies					

Mecanització:

- Repassar
- Plantar al buit 60 °C / 3' 30"
- Aire
- Estovar

6 Acabat hidrofugat dels dos cuirs

6.1 Objectiu

En aquest projecte s'ha fet un acabat hidrofugat sobre dos cuirs amb diferents valors d'hidrofugació de ribera. L'objectiu és determinar si l'acabat augmenta, disminueix o manté la hidrofugació inicial i per què.

6.2 Metodologia

Es parteix de dos cuirs hidrofugats de ribera amb dos valors diferents d'hidrofugació. Cada cuir es sotmet exactament a les mateixes operacions.

Cada cuir es parteix en 16 trossos de 20x20 cm que es marquen convenientment. A la meitat dels trossos se'ls aplica un acabat anilina, mentre que a l'altre meitat se'ls aplica un acabat pigmentat. Cada tipus d'acabat es formula amb dos fons diferents, de manera que s'obtenen 4 trossos anilina tractats amb un primer fons i 4 trossos anilina tractats amb un segon fons; i 4 trossos pigmentats tractats amb un primer fons i 4 trossos pigmentats tractats amb un segon fons.

S'aplica un producte hidrofugant diferent a cada tros de cada grup de 4. Els productes hidrofugants són: un fluorocarbonat, en fase aquosa i en fase orgànica, i una silicona fluorada, en fase aquosa i en fase orgànica.

- Prefons d'ancoratge (comú a totes les mostres):

Resina d'uretà aquosa (7) aplicació 1:1

1 X plena

▪ 1er fons:

a) ANILINA

Colorant marró (8)	20
Lligam proteínic (9)	100
Aigua	f1000
Resina acrílica (10)	60
Resina acrílica (11)	100
Resina d'uretà (7)	50
Resina d'uretà (12)	50
Reticulant (22)	3

2 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

3 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

b) PIGMENTAT

Pigment marronós (13)	100
Lligam proteínic (9)	150
Auxiliar (14)	30
Aigua	f1000
Resina acrílica (10)	60
Resina acrílica (11)	150
Resina d'uretà (7)	100
Resina d'uretà (12)	100
Reticulant (22)	4

2 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

3 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

▪ 2on fons:

a) ANILINA

Colorant marró (8)	20
Lligam proteínic (15)	100
Aigua	f1000
Resina acrílica (10)	150
Resina d'uretà (7)	100
Reticulant (22)	3

2 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

3 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

b) PIGMENTAT

Pigment marronós (13)	100
Lligam proteínic (15)	150
Auxiliar (14)	30
Aigua	f1000
Resina acrílica (10)	240
Resina d'uretà (7)	180
Reticulant (22)	4

2 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

3 X

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

- Capa intermitja de fixació (comú a totes les mostres):

Laca nitrocel·lulòsica (16) 100

Aigua 100

Agent de tacte (17) 7

1 X plena

Planxar a 60°C, 80 kg/cm², temps de retenció: 2 segons

- Aprestos hidrofugants:

a) Hidrofugants aquosos: (18) i (20)

Hidrofugant aquós aplicació sense diluir

2X

b) Hidrofugants orgànics: (19) i (21)

Hidrofugant orgànic aplicació sense diluir

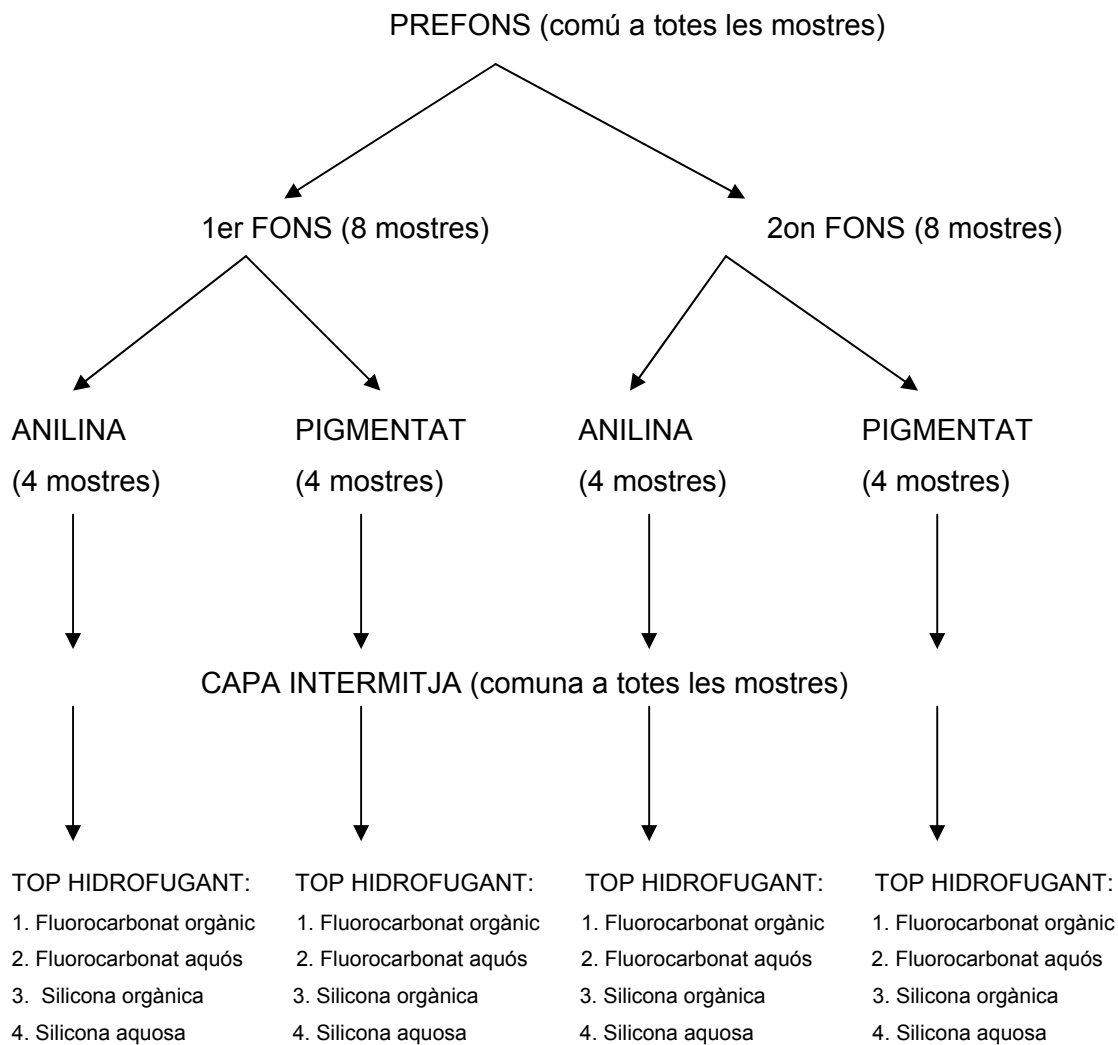
2X

La preparació es pulveritza mitjançant aire comprimit amb pistoles aerogràfiques manuals. La mescla es troba en un calderí adossat a la part superior de la pistola. Es regula l'obertura del ventall i la pressió de la pistola.

Cal pintar amb la pistola aerogràfica a uns 20 cm de la superfície del cuir fent creus (X), és a dir, fent una primera passada i una segona perpendicular a la primera.

Als dos cuirs hidrofugats de ribera se'ls hi aplica les mateixes combinacions.

Per a cada cuir dividit en 16 trossos:



7 Proves

7.1 IUP-10: Assaig dinàmic d'impermeabilitat del cuir per empenya de botes i sabates

7.1.1 Objectiu

Aquest assaig va destinat bàsicament a cuirs hidrofugats per empenya i es valora la seva resistència al pas d'aigua de fora cap a dins.

7.1.2 Experimentació

L'assaig utilitza el penetròmetre Bally: una proveta rectangular de cuir es col.loca en forma de canal a l'aparell, se submergeix en una cubeta d'aigua destil.lada i se sotmet a un moviment de compressió i distensió, de manera que la proveta experimenta un plegat rítmic en contacte amb l'aigua. L'assaig té una durada mínima de dues hores.

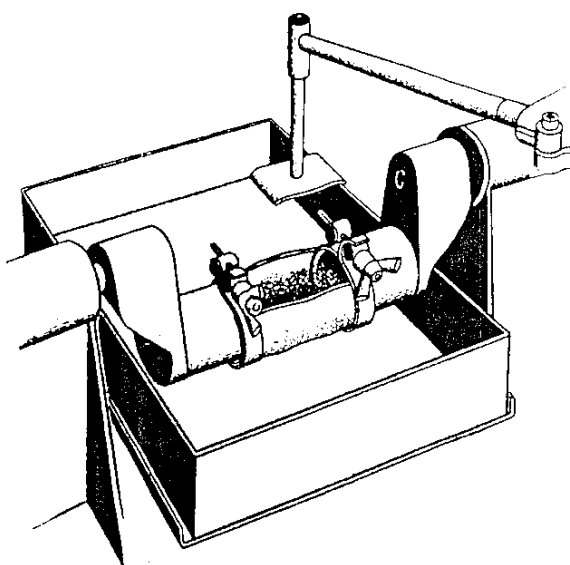


Fig. 9 Penetròmetre Bally

Visualment es mesura el temps de penetració, que és el temps que triga la primera gota a atravessar el gruix del cuir, encara que si aquest està molt hidrofugat és probable que l'aigua no el travessi.

En cas que l'aigua travessi el cuir, es mesura la quantitat d'aigua transmesa col·locant un teixit absorbent dins el canal just després del primer pas d'aigua. Es calcula la quantitat d'aigua transmesa per diferència de pesos inicial i final del teixit.

També es mesura la quantitat d'aigua absorbida per diferència de pesos inicial i final de la proveta i s'en calcula el percentatge.

Les exigències demanen:

- primer pas d'aigua després de 120 minuts d'assaig
- absorció màxima d'aigua als 120 minuts = 25 %

- Càlcul del percentatge d'aigua absorbida:

$$P = 100 (m_f - m_i) / m_i$$

m_f : massa final de la proveta

m_i : massa inicial de la proveta

- Càlcul de la massa d'aigua transmesa:

$$m = m_3 - m_1$$

m_1 : pes inicial del filtre

m_3 : pes final del filtre

7.1.3 Resultats

L'assaig és de 6 hores de durada i les pesades de les provetes es realitzen cada 2 hores. El teixit absorbent, si cal utilitzar-lo, es pesa cada hora.

7.1.3.1 Resultats de la hidrofugació de ribera

Provetes 1 i 2: hidrofugació fixada amb sal de crom del 42 % de basicitat, proveta paral.lela a l'espina.

Provetes 3 i 4: hidrofugació fixada amb sal de crom del 42 % de basicitat, proveta perpendicular a l'espina.

Provetes 5 i 6: hidrofugació fixada amb sal de crom del 33 % de basicitat, proveta paral.lela a l'espina.

Provetes 7 i 8: hidrofugació fixada amb sal de crom del 33 % de basicitat, proveta perpendicular a l'espina.

Taula 3 Pesos de les provetes inicial, a les 2, 4 i 6 hores d'assaig.

Proveta	m ₀ (g)	m ₂ (g)	m ₄ (g)	m ₆ (g)
1	6.4391	7.0723	7.2893	7.4795
2	6.1825	6.8070	7.0326	7.1414
3	6.7564	7.4165	7.6831	7.8416
4	5.9421	6.6082	6.9028	7.0127
5	7.3302	8.0275	8.3424	8.5191
6	5.8796	6.4997	6.7765	6.9245
7	5.6002	6.2847	6.7127	7.1104
8	5.5301	6.1898	6.4452	6.6148

Taula 4 Percentatge d'aigua absorbida (P) per les provetes a les 2, 4 i 6 hores d'assaig.

Proveta	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
1	5.17	13.20	16.16
2	10.10	13.75	15.51
3	9.77	13.72	16.60
4	11.21	16.17	18.02
5	9.51	13.81	16.22
6	10.55	15.25	17.77
7	12.22	19.87	26.97
8	11.93	16.55	19.61

Taula 5 Massa d'aigua transmesa (m)

Proveta	Temps penetració 1era gota	Pes inicial del filtre m ₁ (g)	Pes del filtre t=1 hora m ₃ (g)	Aigua transmesa m (g)
1	-	-	-	-
2	4 hores i 17 min	2.4439	2.5274	0.0835
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
5	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	-	-	-	-

Taula 6 Percentatges globals d'aigua absorbida per les provetes segons si han estat tractades amb sals de crom del 33 % o del 42 %.

Basicitat sal de crom	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
33 %	11.05	16.37	20.14
42 %	9.06	14.21	16.57

7.1.3.2 Resultats de l'acabat hidrofugat sobre el cuir tractat amb sal de crom del 33% de basicitat

Mostra 1: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 2: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 3: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 4: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 5: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 6: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 7: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 8: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 9: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 10: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 11: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 12: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 13: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 14: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 15: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 16: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Taula 7 Pesos de les provetes inicial, al cap de 2, 4 i 6 hores d'assaig

Provetes	m ₀ (g)	m ₂ (g)	m ₄ (g)	m ₆ (g)
1	5.9872	6.4560	6.7589	6.9360
1'	6.9402	7.5068	7.8242	8.0139
1''	6.5359	7.0202	7.2923	7.4355
2	6.3160	6.8841	7.0425	7.1756
2'	6.4530	7.0440	7.2311	7.4182
2''	6.3589	6.9360	7.1584	7.3325
3	5.9755	6.6376	6.8208	6.9353
3'	6.1008	6.7272	6.9167	6.9966
3''	6.0958	6.6374	6.7934	6.9583
4	6.4065	7.0238	7.1775	7.3011
4'	6.5416	7.1335	7.2947	7.4133
4''	6.1790	6.6851	6.9218	7.0137
5	5.5354	5.9730	6.0961	6.2015
5'	6.1692	6.6703	6.8409	6.9828
5''	5.8769	6.3540	6.5215	6.6933
6	6.7958	7.3874	7.5732	7.6929
6'	6.2328	6.8041	6.9811	7.0989
6''	6.2882	6.8912	7.1001	7.2845
7	5.8557	6.2962	6.5612	6.7204
7'	5.8776	6.3376	6.5973	6.7412
7''	5.7126	6.2507	6.4328	6.6102
8	5.0886	5.6023	5.7389	5.8546
8'	4.4084	4.8438	4.9713	5.0697
8''	5.1500	5.6015	5.7834	5.9456
9	6.4276	6.9161	7.1079	7.2145
9'	6.3403	6.8342	7.0343	7.1546
9''	6.2057	6.7299	6.9107	7.0914
10	4.7763	5.3270	5.4545	5.5591
10'	5.5071	6.1217	6.3032	6.4215
10''	5.5163	6.0637	6.2521	6.5011

11	5.8888	6.3568	6.5439	6.6607
11'	5.9366	6.4134	6.6034	6.7296
11''	5.0563	5.5417	5.7128	5.9042
12	6.0683	6.5238	6.7078	6.8356
12'	6.2523	6.7769	6.9552	7.0801
12''	5.8084	6.2480	6.4117	6.6328
13	6.1635	6.8367	7.0112	7.1308
13'	6.2660	6.9390	7.1150	7.2743
13''	5.8035	6.2911	6.4738	6.6821
14	6.1118	6.7219	6.8817	7.0358
14'	5.4818	6.1006	6.2715	6.4601
14''	5.4629	6.0177	6.1935	6.4103
15	5.2692	5.7699	5.9103	6.0007
15'	4.8997	5.3728	5.5040	5.6124
15''	4.9628	5.4353	5.6214	5.8345
16	5.1755	5.6266	5.7941	5.8966
16'	4.9920	5.4348	5.6554	5.8789
16''	5.9387	6.7956	6.9079	7.0100

Taula 8 Percentatges d'aigua absorbida (P) per les provetes a les 2, 4 i 6 hores d'assaig

Proveta	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
1	7.83	12.89	15.85
1'	8.16	12.74	15.47
1''	7.41	11.57	13.76
2	8.99	11.50	13.61
2'	9.16	12.06	14.96
2''	9.08	12.57	15.31
3	11.08	14.15	16.06
3'	10.27	13.37	14.68
3''	8.88	11.44	14.15

4	9.64	12.03	13.96
4'	9.05	11.51	13.33
4''	8.19	12.02	13.51
5	7.91	10.13	12.03
5'	8.12	10.89	13.19
5''	8.12	10.97	13.89
6	8.71	11.44	13.20
6'	9.17	12.01	13.90
6''	9.59	12.91	15.84
7	7.52	12.05	14.77
7'	7.83	12.25	14.67
7''	9.42	12.61	15.71
8	10.10	12.78	15.05
8'	9.88	12.77	15.00
8''	8.77	12.30	15.45
9	7.60	10.58	12.24
9'	7.79	10.95	12.84
9''	8.45	11.36	14.27
10	11.53	14.20	16.39
10'	11.16	14.46	16.60
10''	9.92	13.34	17.85
11	7.95	11.12	13.11
11'	8.03	11.23	13.36
11''	9.60	12.98	16.77
12	7.51	10.54	12.64
12'	8.39	11.24	13.24
12''	7.57	10.39	14.19
13	10.92	13.75	15.69
13'	10.74	13.55	16.09
13''	8.40	11.55	15.14
14	9.98	12.60	15.12
14'	11.29	14.41	17.85
14''	10.16	13.37	17.34
15	9.50	12.17	13.88

15'	9.66	12.33	14.55
15''	9.52	13.27	17.56
16	8.72	11.95	13.93
16'	8.87	13.29	17.77
16''	14.43	16.32	18.04

Taula 9 Percentatges globals d'aigua absorbida a les 2, 4 i 6 hores d'assaig

Proveta	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
1	7.80	12.40	15.03
2	9.08	12.04	14.63
3	10.08	12.99	14.96
4	8.96	11.85	13.59
5	8.05	10.66	13.04
6	9.16	12.12	14.31
7	8.26	12.30	15.05
8	9.58	12.62	15.17
9	7.95	10.96	13.12
10	10.87	14.00	16.95
11	8.53	11.78	14.41
12	7.82	10.72	13.36
13	10.02	12.95	15.64
14	10.48	13.37	16.77
15	9.56	12.59	15.33
16	8.80	8.41	16.58

Taula 10 Massa d'aigua transmesa (m)

Proveta	Temps penetració 1era gota	Pes inicial del filtre m_1 (g)	Pes del filtre $t=1$ hora m_3 (g)	Aigua transmesa m (g)
2'	5 hores i 15 min	2.4444	2.5075	0.0631

L'aigua no ha traspasat la resta de provetes durant les 6 hores d'assaig.

7.1.3.3 Resultats de l'acabat hidrofugat sobre el cuir tractat amb sal de crom del 42% de basicitat

Mostra 1: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 2: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 3: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 4: acabat anilina amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 5: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 6: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 7: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 8: acabat pigmentat amb el primer fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 9: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 10: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 11: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 12: acabat anilina amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Mostra 13: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat solvent

Mostra 14: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb un fluorcarbonat aquós

Mostra 15: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona solvent

Mostra 16: acabat pigmentat amb el segon fons, hidrofugació amb una silicona aquosa

Taula 11 Pesos de les provetes inicial, al cap de 2, 4 i 6 hores d'assaig

Proveta	m ₀ (g)	m ₂ (g)	m ₄ (g)	m ₆ (g)
1	6.0553	6.4814	6.7449	6.8510
1'	6.0608	6.4726	6.6956	6.8021
1''	5.6940	6.0891	6.2526	6.4312
2	4.0664	4.5478	4.7315	4.8590
2'	4.3638	4.8320	4.9473	5.0643
2''	3.9354	4.3141	4.5526	4.7023
3'	6.4079	7.0118	7.1427	7.1947
3'	6.1633	6.8373	7.0221	7.0769
3''	6.1302	6.6033	6.7885	6.9545
4	6.4883	7.1594	7.3581	7.4706
4'	6.3114	6.9482	7.1191	7.2203
4''	6.3135	6.7432	6.9110	7.0813
5	6.1925	6.6786	6.8324	6.9540
5'	5.5233	5.9610	6.1224	6.2635
5''	5.9837	6.4204	6.6004	6.7589
6	6.5466	7.0918	7.2365	7.3257
6'	6.9029	7.4892	7.6450	7.7561
6''	6.5144	7.0214	7.1935	7.3721
7	5.8495	6.2442	6.4553	6.5768
7'	5.3143	5.7208	5.9471	6.0667
7''	5.0294	5.4369	5.6111	5.8325
8	6.4589	6.9821	7.1321	7.2800
8'	5.9980	6.5802	6.7235	6.8228
8''	5.8837	6.3792	6.5524	6.7178
9	5.1110	5.5884	5.7523	5.8511
9'	5.3036	5.8330	5.9846	6.0848
9''	4.8462	5.2512	5.3313	5.5146
10	6.6638	7.2604	7.4245	7.5655
10'	6.3146	6.9623	7.1286	7.2317
10''	6.6964	7.1994	7.3584	7.5628
11	5.7577	6.1980	6.3914	6.4960

11'	5.9366	6.4134	6.6034	6.7296
11''	5.5728	6.0010	6.1725	6.3555
12	5.7053	6.2140	6.3204	6.3830
12'	5.6323	6.1335	6.2758	6.3605
12''	5.5952	5.9898	6.1737	6.3951
13	6.3793	6.9716	7.0964	7.2046
13'	6.5261	7.1052	7.2736	7.3692
13''	6.1055	6.5906	6.7321	6.9855
14	5.6282	6.1858	6.3102	6.4474
14'	5.5345	6.0645	6.1814	6.3253
14''	5.2372	5.6693	5.8277	6.0532
15	6.4709	7.0668	7.2494	7.3945
15'	6.1091	6.6953	6.8702	7.0184
15''	6.1589	6.6521	6.8210	6.9997
16	7.0647	7.5730	7.7921	7.9348
16'	6.7934	7.3506	7.5556	7.7248
16''	6.9104	7.4185	7.5632	7.7854

Taula 12 Percentatges d'aigua absorbida (P) per les provetes a les 2, 4 i 6 hores d'assaig.

Proвета	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
1	7.04	11.39	13.14
1'	6.79	10.47	12.23
1''	6.94	9.81	12.94
2	11.84	16.36	19.49
2'	10.73	13.37	16.05
2''	9.62	15.69	19.49
3	9.42	11.47	12.28
3'	10.94	13.93	14.82
3''	7.72	10.74	13.45

4	10.34	13.41	15.14
4'	10.09	12.80	14.41
4''	6.81	9.46	12.16
5	7.85	10.33	12.30
5'	7.92	10.85	13.40
5''	7.30	10.31	12.66
6	8.33	10.54	11.90
6'	8.49	10.75	12.36
6''	7.78	10.42	13.17
7	6.75	10.36	12.43
7'	7.65	11.91	14.16
7''	8.10	11.57	13.96
8	8.10	10.42	12.71
8'	9.71	12.10	13.75
8''	8.42	11.37	14.18
9	9.34	12.55	14.48
9'	9.98	12.84	14.73
9''	8.36	10.10	13.79
10	8.95	12.89	13.53
10'	10.26	12.89	14.52
10''	7.51	9.89	12.94
11	7.65	11.01	12.82
11'	7.74	11.10	12.91
11''	7.68	10.76	14.04
12	8.92	10.78	11.88
12'	8.90	11.43	12.93
12''	7.05	10.34	12.30
13	9.28	11.24	12.94
13'	8.87	11.45	12.92
13''	7.95	10.26	13.41
14	9.91	12.12	14.56
14'	9.58	11.69	14.29
14''	8.25	11.28	15.58
15	9.21	12.03	14.27

15'	9.60	12.46	14.88
15''	8.10	10.75	13.65
16	7.19	10.30	12.32
16'	8.20	11.22	13.71
16''	7.35	9.45	12.66

Taula 13 Percentatges globals d'aigua absorbida a les 2, 4 i 6 hores d'assaig

Proveta	P (%) t = 2 hores	P (%) t = 4 hores	P (%) t = 6 hores
1	6.92	10.56	12.77
2	10.73	15.14	18.34
3	9.36	12.05	13.52
4	9.08	11.89	13.90
5	7.69	10.50	12.79
6	8.20	10.57	12.48
7	7.50	11.28	13.52
8	8.74	11.30	13.55
9	9.23	11.83	14.33
10	8.91	11.89	13.66
11	7.69	10.96	13.26
12	8.29	10.85	12.37
13	8.70	10.98	13.09
14	9.25	11.70	14.81
15	8.97	11.75	14.27
16	7.58	10.32	12.90

Taula 14 Massa d'aigua transmesa (m)

Proveta	Temps penetració 1era gota	Pes inicial del filtre m_1 (g)	Pes del filtre $t=1$ hora m_3 (g)	Aigua transmesa m (g)
3'	4 hores i 6 min	3.1926	3.2923	0.0997

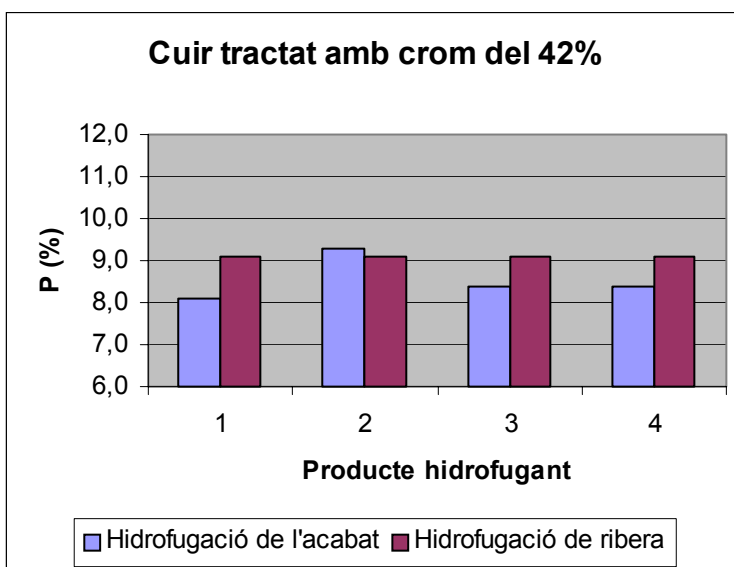
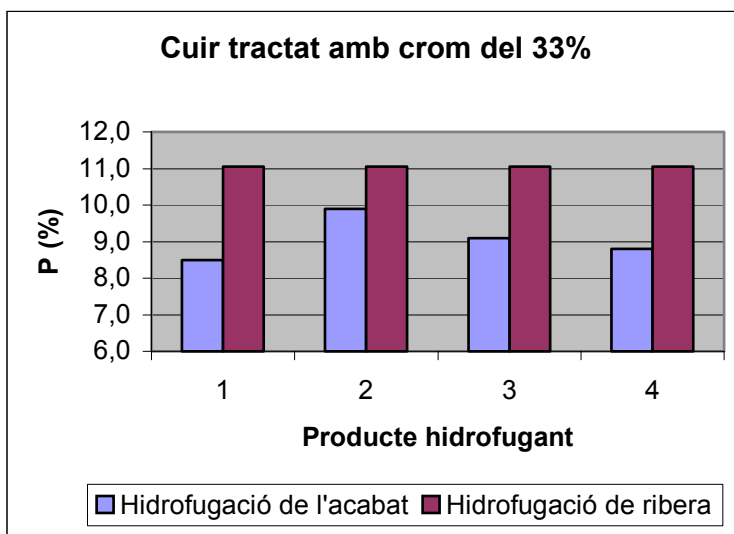
L'aigua no ha travessat la resta de provetes durant les 6 hores d'assaig.

7.1.4 Discussió dels resultats

En la representació gràfica dels resultats d'absorció d'aigua (P) per a cada producte hidrofugant es compara la hidrofugació aconseguida per cada producte (columna de color blau) amb la hidrofugació obtinguda abans de l'aplicació de l'acabat (columna de color vermell). També es comparen els productes hidrofugants entre ells (columnes de color blau). Els percentatges d'absorció d'aigua de les següents gràfiques són la mitja dels valors de P de totes les provetes amb un mateix aprest hidrofugant.

- 1: Provetes amb l'aprest final del compost fluorocarbonat en medi orgànic.
- 2: Provetes amb l'aprest final del compost fluorocarbonat en medi aquós.
- 3: Provetes amb l'aprest final de resina de silicona en medi orgànic.
- 4: Provetes amb l'aprest final de resina de silicona en medi aquós.

Segons els percentatges d'aigua absorbida (P), en les dues gràfiques següents es comparen els productes hidrofugants. També es compara la hidrofugació aconseguida en l'acabat respecte l'aconseguida a ribera.



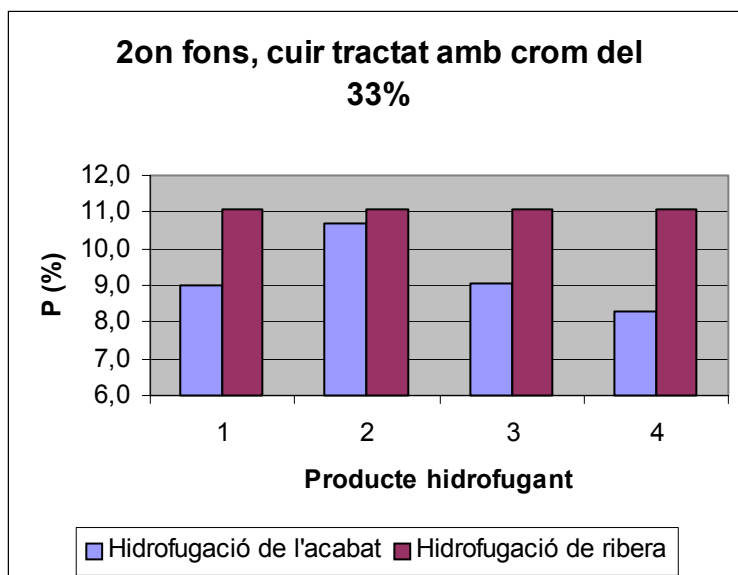
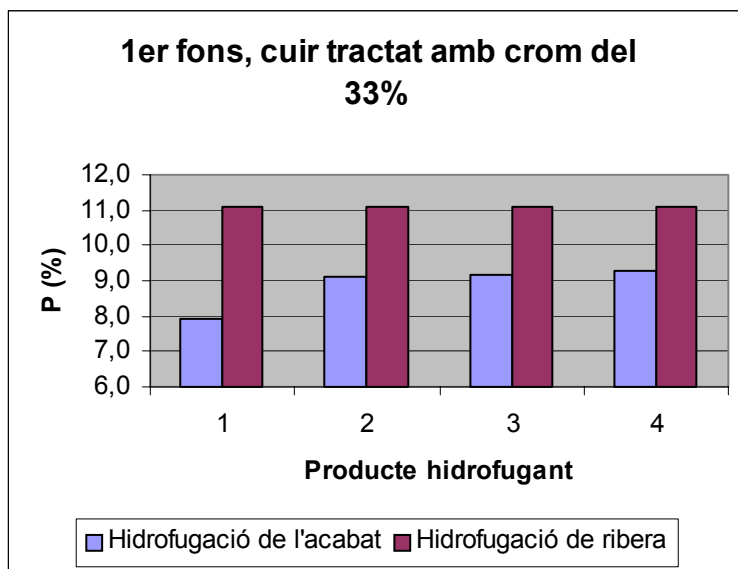
En ambdues gràfiques s'observa la disminució del percentatge d'aigua absorbida, P, per tant, amb l'aplicació d'un acabat hidrofugat d'aquest tipus es millora la hidrofugació obtinguda a les operacions de ribera.

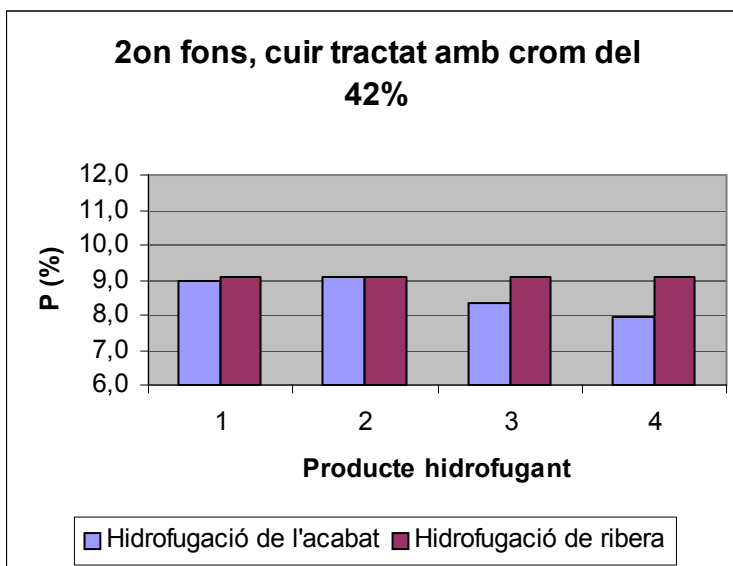
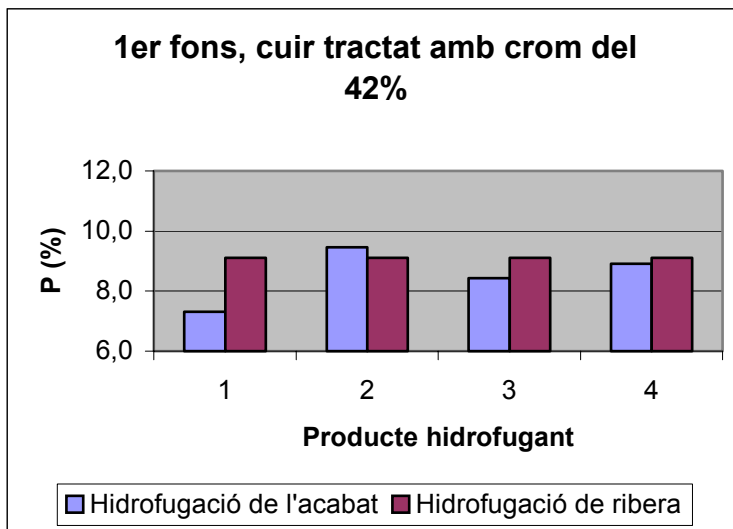
A la gràfica del cuir tractat amb crom del 33% de basicitat, es partia d'un percentatge d'aigua absorbida, P, de ribera d'11'1 %, mentre que a la gràfica del cuir tractat amb crom del 42% es partia d'un valor de P de 9'1 %, per això la reducció de P un cop acabat el cuir és més notable en la primera gràfica que en la segona. Tot i això, s'aconsegueixen millors resultats d'hidrofugació en el cas del cuir tractat amb crom del 42 %, precisament pel fet que es parteix d'una millor hidrofugació de ribera, és a dir, d'un valor de P de ribera més baix.

Si es relacionen les dues gràfiques s'observa que segueixen la mateixa tendència. Com es pot veure a les dues gràfiques, el producte hidrofugant que dona millors resultats és el compost fluorocarbonat en fase orgànica (1), és a dir, el percentatge d'aigua absorbida, P, és més baix. En canvi, el mateix producte en fase aquosa (2) és el que dona els pitjors resultats.

Quant a les resines de silicona, la resina de silicona en fase orgànica (3) dona millor resultat que la resina de silicona en fase aquosa (4), encara que no és una diferència gaire significativa.

Si es comparen els productes hidrofugants entre sí tenint en compte l'aplicació del primer o del segon fons:

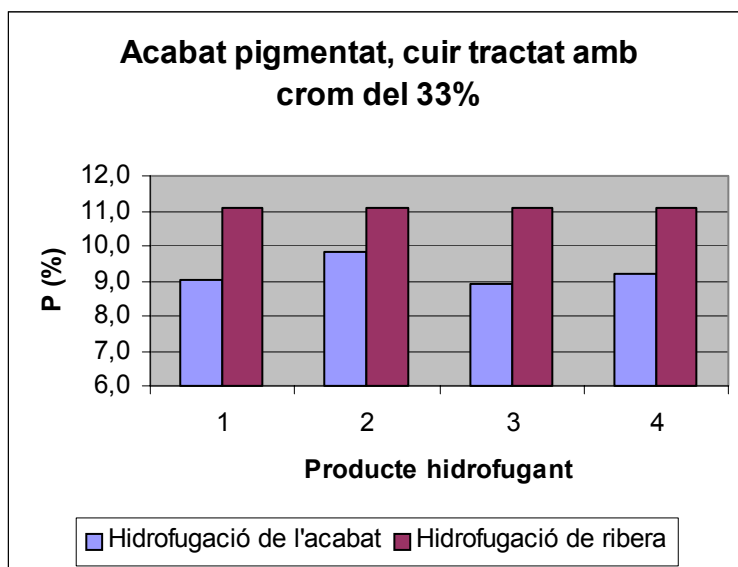
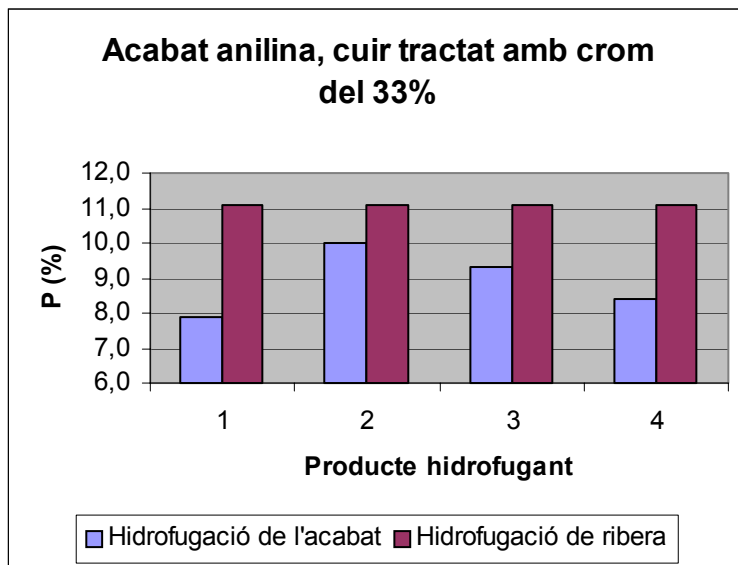


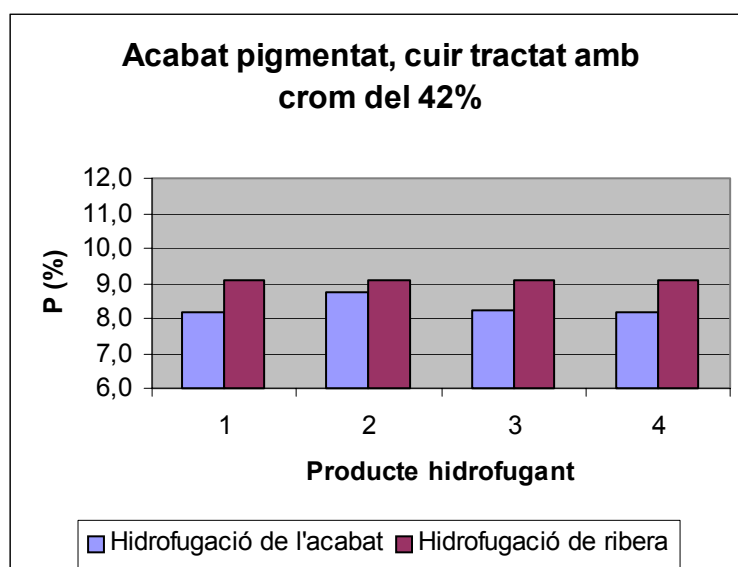
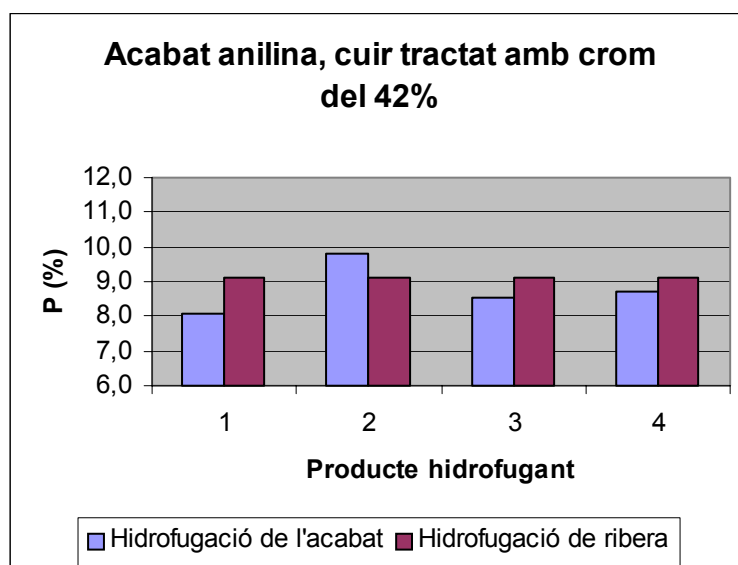


Respecte el cuir tractat amb sal de crom del 33%, si es compara la gràfica del primer fons amb la de segon fons s'observa que el primer fons redueix el percentatge d'absorció d'aigua de les mostres amb l'aprest fluorocarbonat, és a dir, millora la hidrofugació. En canvi, en la gràfica del segon fons s'obtenen millors resultats d'hidrofugació en les mostres hidrofugades amb les resines de silicona.

Quant al cuir tractat amb sal de crom del 42 %, si es compara la gràfica del primer fons amb la del segon fons s'observa que el primer fons millora molt la hidrofugació de les mostres tractades amb el fluorocarbonat orgànic, mentre que les tractades amb el fluorocarbonat aquós gairebé presenten el mateix percentatge d'aigua absorbida. El segon fons, per contra, millora la hidrofugació de les mostres tractades amb la resina de silicona en medi aquós, i les mostres tractades amb la resina de silicona en medi orgànic presenten el mateix percentatge d'absorció d'aigua.

Si es relacionen les dues gràfiques referents al primer fons i les dues gràfiques referents al segon fons, s'observa, en línies generals, la mateixa tendència: el primer fons millora la hidrofugació de les mostres on s'hi ha aplicat un aprest amb un fluorocarbonat, especialment si és un fluorocarbonat en medi orgànic. El segon fons augmenta la hidrofugació de les mostres tractades amb les resines de silicona, i és molt més efectiu en combinació amb la resina de silicona aquosa.





Al comparar les quatre gràfiques s'observa que l'acabat anilina és millor per al fluorocarbonat en medi orgànic (4) però l'acabat pigmentat presenta millors nivells d'hidrofugació en la resta de casos. Però cal tenir en compte que les diferències no són prou accentuades per assegurar-ho.

7.2 IUP-15: Mesura de la permeabilitat al vapor d'aigua

7.2.1 Objectiu

Aquest assaig s'utilitza generalment en cuirs destinats a calçat i la seva finalitat és determinar la capacitat del cuir per a la transmissió del vapor d'aigua, és a dir, és una mesura del confort del calçat.

7.2.2 Experimentació

Una proveta rodona s'utilitza de tap en una ampolla plena de sílica-gel dessecada. Es pesa i es col·loca l'ampolla amb la proveta davant un ventilador durant 16 hores en les condicions ambientals determinades per la IUP-3. Passat aquest temps es torna a pesar el conjunt de manera que l'augment de pes es deu a la quantitat de vapor d'aigua que ha atravesat la proveta i ha absorbit la sílica-gel.

Es calcula la permeabilitat al vapor d'aigua (P) segons l'equació:

$$P = \frac{7639 \cdot m}{d^2 \cdot t}$$

m: augment de massa entre les dues pesades, en miligrams

d: diàmetre de la proveta, en milímetres

t: temps transcorregut entre la primera i la segona pesada, en minuts

S'obté el valor de permeabilitat al vapor d'aigua en $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$

Les exigències demanen als cuirs per a empenya:

- Permeabilitat al vapor d'aigua mínima: $10 \text{ g / m}^2 \text{ h}$, és a dir, $1 \text{ mg / cm}^2 \text{ h}$.

7.2.3 Resultats

7.2.3.1 Resultats de la permeabilitat al vapor d'aigua de ribera

Duració de l'assaig: 15 hores i 37 minuts

Diàmetre mig de les provetes: 40 mil·límetres.

Mostres 1 i 4: hidrofugació fixada amb sals de crom del 33 % de basicitat.

Mostres 2 i 3: hidrogugació fixada amb sals de crom del 42 % de basicitat.

Taula 15 Pesos de les provetes abans i després de l'assaig.

Proveta	Pes inicial (g)	Pes final (g)	m = pes final – pes inicial (g)
1	299.656	300.388	0.732
2	303.553	304.258	0.705
3	300.275	300.984	0.709
4	299.472	300.148	0.676

Taula 16 Permeabilitat al vapor d'aigua (P).

Proveta	P (mg / cm ² h)
1	3.73
2	3.59
3	3.61
4	3.44

Taula 17 Permeabilitat al vapor d'aigua (P) segons tractament amb sals de crom del 33% o del 42% de basicitat.

Basicitat de la sal de crom	P (mg / cm ² h)
33 %	3.59
42 %	3.6

7.2.3.2 Resultats de permeabilitat al vapor d'aigua del cuir acabat prèviament tractat amb sal de crom del 33% de basicitat

Duració de l'assaig: 16 hores.

Diàmetre mig de les provetes: 40 mil·límetres.

Taula 18 Pesos de les provetes abans i després de l'assaig.

Proveta	Pes inicial (g)	Pes final (g)	m = pes final – pes inicial (g)
1	297.020	297.377	0.357
2	290.476	290.998	0.522
3	304.927	305.437	0.51
4	297.208	297.807	0.599
5	298.827	299.303	0.478
6	299.441	300.064	0.623
7	301.356	301.904	0.548
8	302.877	303.573	0.696
9	306.028	306.366	0.338
10	302.002	302.600	0.598
11	302.291	302.841	0.550
12	299.804	300.118	0.314
13	306.127	306.455	0.328
14	306.595	307.117	0.522
15	303.140	303.879	0.739
16	306.442	306.853	0.411

Taula 19 Permeabilitat al vapor d'aigua (P)

Proveta	P (mg / cm ² h)
1	1.76
2	2.60
3	2.54
4	2.98
5	2.37
6	3.10
7	2.73
8	3.46
9	2.97
10	1.68
11	2.74
12	1.56
13	2.60
14	1.63
15	3.68
16	2.04

7.2.3.3 Resultats de la permeabilitat al vapor d'aigua del cuir acabat prèviament tractat amb sal de crom del 42% de basicitat

Duració de l'assaig: 16 hores.

Diàmetre mig de les provetes: 40 mil·límetres.

Taula 20 Pesos de les provetes abans i després de l'assaig.

Proveta	Pes inicial (g)	Pes final (g)	m = pes final – pes inicial (g)
1	299.349	299.897	0.548
2	299.034	299.611	0.577
3	298.819	299.343	0.524
4	298.224	298.743	0.519
5	301.416	302.057	0.641
6	301.004	301.546	0.542
7	301.562	302.181	0.619
8	305.154	305.726	0.572
9	302.483	302.922	0.439
10	301.319	301.777	0.458
11	304.078	304.516	0.438
12	305.410	305.774	0.364
13	302.792	303.176	0.384
14	301.817	302.405	0.588
15	302.244	302.749	0.505
16	301.645	301.969	0.324

Taula 21 Permeabilitat al vapor d'aigua (P)

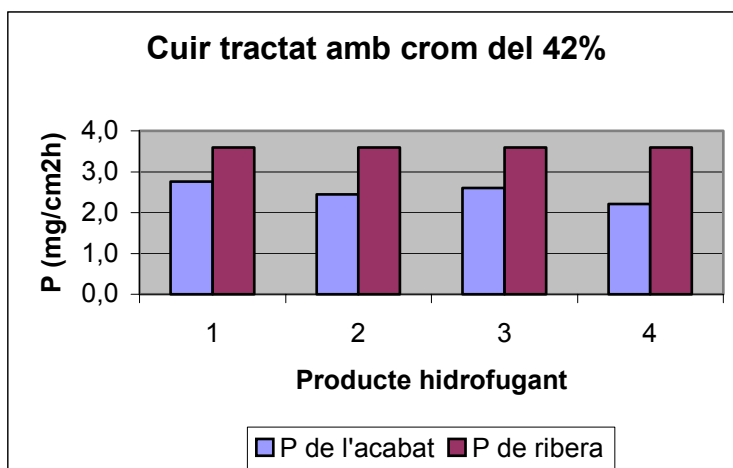
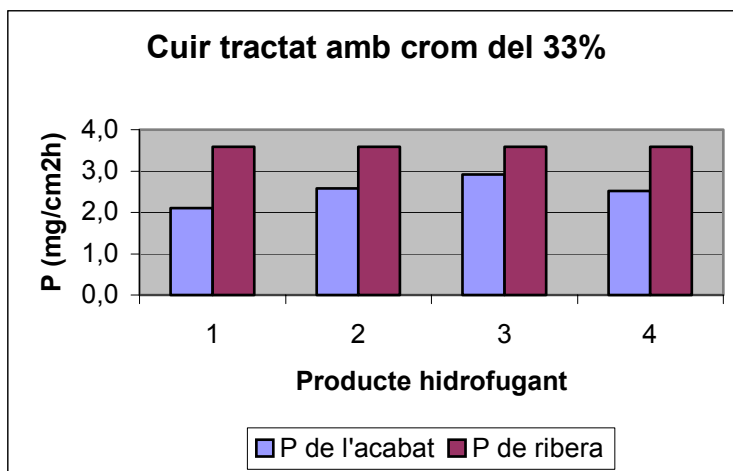
Proveta	P (mg / cm ² h)
1	2.73
2	2.87
3	2.61
4	2.58
5	3.19
6	2.70
7	3.08
8	2.84
9	2.28

10	2.18
11	2.18
12	1.81
13	2.92
14	1.91
15	2.51
16	1.61

7.2.4 Discussió dels resultats

A les següents gràfiques s'hi representen els resultats obtinguts de permeabilitat al vapor d'aigua (P) per cada producte hidrofugant (columna de color blau) i es compara amb el valor inicial de permeabilitat abans de l'aplicació de l'acabat (columna de color vermell).

- 1: Provetes amb l'aprest final del compost fluorocarbonat en medi orgànic.
- 2: Provetes amb l'aprest final del compost fluorocarbonat en medi aquós.
- 3: Provetes amb l'aprest final de resina de silicona en medi orgànic.
- 4: Provetes amb l'aprest final de resina de silicona en medi aquós.



En ambdues gràfiques s'observa la disminució de la permeabilitat al vapor d'aigua de la proveta acabada en relació amb la permeabilitat de la proveta sense acabar. Sembla que els productes hidrofugants fluorocarbonat aquós (2), silicona orgànica (3) i silicona aquosa (4) segueixen la mateixa tendència en ambdues gràfiques, però en el cas del fluorocarbonat orgànic els dos valors no concorden en absolut.

8 Conclusions

- i. Es ratifiquen els resultats obtinguts en el projecte precedent "Comportament d'hidrofugants amb diferents readobaments en una pell al crom", on es demostrava la major eficàcia de la sal de crom del 42% de basicitat en front la del 33% de basicitat alhora de fixar l'agent hidrofugant en les operacions d'hidrofugació a bombo. Això es deu a que la sal de crom del 42% de basicitat té un grup hidroxil més que la del 33% en la seva mol.lècula. Els grups hidroxils són els encarregats de formar enllaços coordinats entre l'agent hidrofugant i el colàgen de les fibres de la pell. Per tant, a major basicitat, major fixació de l'agent hidrofugant en el cuir i, en conseqüència, millor nivell d'hidrofugació.
- ii. Els resultats obtinguts d'hidrofugació de l'acabat són molt bons, així ho demostren els baixíssims percentatges d'absorció d'aigua en el Bally a les dues hores d'assaig. Així doncs, l'aplicació de l'acabat no fa disminuir el grau d'hidrofugació aconseguit a ribera, sinó al revés, el millora notablement en gairebé tots els casos. Això s'aconsegueix utilitzant productes adequats, exempts al màxim de compostos hidrofílics o polars, i productes que si s'han de reticular ho facin amb facilitat.
- iii. S'observa que el nivell d'hidrofugació aconseguit a l'acabat depèn de l'aconseguit a ribera, és a dir, que s'obtenen millors resultats com millor és la hidrofugació de partida. Per tant, cal tenir una bona hidrorepel.lència abans de l'aplicació de l'acabat. Però s'ha de tenir en compte que els productes hidrofugants han d'estar uniformement repartits en el gruix del cuir per no perjudicar l'adhesió de la capa d'acabat. Per aconseguir-ho, és condició indispensable efectuar acuradament totes les operacions a bombo, tant les anteriors a la hidrofugació com la hidrofugació en sí i la seva posterior fixació.

- iv. Es confirma que, en general, un acabat en fase orgànica dóna millors resultats que un acabat en fase aquosa. Això es deu al fet que els solvents orgànics formen una pel·lícula d'acabat més contínua i cohesionada, de manera que l'aigua no penetra tan fàcilment com en un acabat aquós. Tot i això, tenint en compte els problemes mediambientals que comporta l'ús de dissolvents orgànics, és recomanable la utilització de productes hidrofugants en medi aquós. Cal recordar que la hidrofugació de l'acabat és només un efecte temporal, i que una bona hidrofugació del cuir depèn en major grau dels processos de ribera.
- v. Quant als productes utilitzats, s'observa que els fluorocarbonats només donen bons resultats en medi orgànic, mentre que els polímers de silicona donen resultats semblants tant en medi orgànic com en aquós. Els millors resultats obtinguts són amb la combinació del primer fons amb el fluorocarbonat orgànic. El polímer de silicona en medi aquós en combinació amb el segon fons dóna resultats gairebé equiparables però proporciona a l'acabat un tacte enganxatós, degut exclusivament a aquest producte hidrofugant, de manera que no és recomanable per a l'última capa d'un acabat hidrofugat.
- vi. Teòricament, la permeabilitat al vapor d'aigua disminueix a l'augmentar la hidrofugació del cuir, per tant, en els articles on la transpiració del cuir és una característica important no és convenient aconseguir un nivell d'hidrofugació massa alt. Els cuirs destinats a calçat, a confecció i a guants de protecció en són un exemple ja que la permeabilitat al vapor d'aigua és un indicador del confort d'aquests. En altres articles com la marroquineria, on no importa la permeabilitat al vapor d'aigua, sí que es pot arribar a una hidrofugació completa sense malmetre les característiques del producte. En les nostres proves sí que s'ha aconseguit un equilibri entre la permeabilitat al vapor d'aigua i la hidrofugació, ja que aquesta última té uns valors molt bons i la permeabilitat no és del tot dolenta. Malgrat això, els resultats no demostren la relació inversa entre permeabilitat i hidrofugació, potser perquè hi ha poques provetes assajades. Pel fet que cada assaig té una durada de 2 dies, va ser impossible assajar-ne més.

9 Bibliografia

- [1] BACARDIT, A. i OLLÉ, LI. *El acabado del cuero*. (2000) UPC
- [2] KINLOCH, A.J. *Adhesion and adhesives. Science and technology*. (1987) Chapman and Hall
- [3] HOUWINK, R. I SALANON, G. *Adherencia y adhesivos*. (1978) Urmo
- [4] ERNEST, W. I FLICK, I. *Industrial solvents handbook*. (1990) Ernest W. Flick
- [5] PARKER, H. *Tecnología de los recubrimientos de superficies*. (1978) Urmo
- [6] MUNK, P. *Introduction to macromolecular science* (1989) Wiley Interscience
- [7] MARTÍNEZ DE LAS MARÍAS, P. *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*. (1972) Alhambra
- [8] TOMKIN, M. R. *Hacia los acabados libres de disolventes*. (1997) AQEIC
- [9] JOHN, G. *Posibles fallas en el cuero y en su producción* (1998) Partner Rübemann
- [10] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. *Polymer handbook* (1989) Wiley Interscience
- [11] NARULA, D. *The chemistry of silicones and their use in the leather industry* (1995) JALCA
- [12] MOORE, W. J. *Química física* (1989) Urmo
- [13] BARROW, G. M. *Química física* (1985) Reverté
- [14] CANET, L. *Comportament d'hidrofugants amb diferents readobaments en una pell al crom* (2000) Projecte de l'EUETII

[15] LEVY, J., and BAGG, C. *Problems associated with finishing hydrophobic leather* (1995)
JALCA

[16] www.cueronet.com

[17] DEL PESCO, T. W. *Why fluorochemicals* (1995) JALCA

[18] www.daikin.com

[19] LOHMANN, H., KILIAN, H., and KAUSSEN, M. *Hydrophobing without fixation* (1992)
JALCA

[20] www.hud.ac.uk