

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE DRY HEAT BEHAVIORS OF CATTLEHIDE COLLAGEN FIBERS

INFLUENȚA ULTRASUNETELOR ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC ÎN STARE USCATĂ AL FIBRELOR DE COLAGEN DIN PIELEA BOVINĂ

Keyong TANG^{1*}, Wei TIAN¹, Fang WANG¹, Pengxiang JIA¹, Jinglong LIU¹, Mădălina Georgiana ALBU²

¹College of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

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

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE DRY HEAT BEHAVIORS OF CATTLEHIDE COLLAGEN FIBERS

ABSTRACT. In this paper, the dry heat behaviors of different cattlehide collagen fiber samples with and without power ultrasound process are studied, and such instruments as Thermal Platform Microscope, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) are employed in the study. It is indicated that the dry heat behavior of the samples is slightly decreased because of the power ultrasound process. The reason why it is the case may be that part of the crystalline structure in the samples is destroyed by the power ultrasound process.

KEY WORDS: ultrasound, dry heat behavior, cattlehide collagen fibers, tanning, retanning

INFLUENȚA ULTRASUNETELOR ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC ÎN STARE USCATĂ AL FIBRELOR DE COLAGEN DIN PIELEA BOVINĂ

ABSTRACT. În această lucrare s-a studiat comportamentul termic în stare uscată al diferitelor probe de fibre de colagen din piele bovină cu și fără tratament cu ultrasunete, utilizând instrumente precum microscopul cu platformă termică, calorimetria cu scanare diferențială (DSC) și termogravimetria (TG). Rezultatele arată că comportamentul termic în stare uscată al probelor scade ușor datorită tratamentului cu ultrasunete. Motivul este acela că o parte din structura cristalină a probelor este distrusă prin tratamentul cu ultrasunete.

CUVINTE CHEIE: ultrasunete, comportament termic în stare uscată, fibre de colagen din piele bovină, tăbăcire, retăbăcire

L'INFLUENCE D'ULTRASONS SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE SEC DES FIBRES DE COLLAGÈNE DU CUIR BOVIN

RÉSUMÉ. Dans cet article on a étudié le comportement thermique sec de différents échantillons de fibres de collagène du cuir bovin avec et sans traitement par ultrasons, en utilisant des instruments tels que le microscope à plate-forme thermique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG). Les résultats ont indiqué que le comportement thermique sec des échantillons est légèrement diminué à cause du traitement par ultrasons. La raison est qu'une partie de la structure cristalline des échantillons est détruite par le traitement par ultrasons.

MOTS CLÉS: ultrasons, comportement thermique sec, fibres de collagène du cuir bovin, tannage, retannage

INTRODUCTION

It has been more than one hundred years since people began using power ultrasound. Ultrasound, an efficient and green technology, has been widely used in mechanics, metallurgy, chemistry, biology, medicine and many other fields.

After the Second World War, the action of power ultrasound in leather-making (modification of collagen fibers) has been recognized gradually. The chemical action of power ultrasound comes from cavitation. It is well known that cavitation may lead to such effects as librations, decentralization, emulsification, and so on. Free radicals may even be generated by the power ultrasound process [1]. Because many liquid-processing and surface penetrations are involved in leather-making, the cavitation and additional effects of

INTRODUCERE

Au trecut mai mult de o sută de ani de când oamenii au început să folosească ultrasunetele. Tehnologie eficientă și ecologică, ultrasunetele au fost utilizate pe scară largă în mecanică, metalurgie, chimie, biologie, medicină și multe alte domenii.

După al Doilea Război Mondial, a fost recunoscută treptat acțiunea ultrasunetelor în procesul de fabricare a pielii (modificarea fibrelor de colagen). Acțiunea chimică a ultrasunetelor vine de la cavităție. Sunt bine cunoscute efectele cavităției, cum ar fi oscilația, descentralizarea, emulsionarea, și multe altele. Procesul cu ultrasunete poate genera chiar radicali liberi [1]. Întrucât fabricarea pielii presupune procese de prelucrare cu lichide și penetrarea suprafetei, cavităția și efectele suplimentare ale ultrasunetelor pot

* Correspondence to: Keyong TANG, College of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China. email: keyongtangzzu@yahoo.com

power ultrasound may accelerate the process of wet manufacture to different degrees [2, 3]. There are many studies on the application of power ultrasound in such fields as soaking, degreasing, de-hairing, liming, tanning, dyeing, fatliquoring, and even in the sewage sludge treatment of leather-making. Power ultrasound may do well with the dissolution of protein and fat, and will not induce obvious changes in cattlehide collagen fibers [3].

Ultrasound may evidently destroy the fat tissues, and even may make pellicle break off from hypoderm. Power ultrasound has a good effect on degreasing, which could eliminate most part of the fat in pig skins. Its effect is better than that without ultrasound. There are many studies on the application of ultrasound in the process of tanning, most of which are in the fields of vegetable tanning, chrome tanning, and synthetic tanning. The results indicated that ultrasound has an assistant effect on tanning, which may shorten the tanning period, and accelerate the penetration process. The ultrasound frequencies used in the studies were from audibility to million of Hertz. In the recent years, some studies are reported on the application of power ultrasound on glutaraldehyde tanning, chrome tanning and titanium tanning. These studies focus on the effect of power ultrasound on the physical properties of leathers.

About the influence of ultrasound on the structure and dry heat behaviors of collagen fibers, few studies may be found. These studies show that ultrasound does not modify the collagen fibers, neither in pre-tanning process nor in tanning. Little change may take place in the hydrothermal stability of the leathers [4-7]. As to the influence of power ultrasound on the dry heat behaviors of cattlehide collagen fibers, no reports may be found at all. In this paper, on the basis of our previous study [8-11], the dry heat behaviors of both chrome tanned cattlehide collagen fibers and retanned samples with and without power ultrasound process are studied. Such instruments as Thermal Platform Microscope, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) are employed in the study. It is indicated that the dry heat behavior of the samples is slightly decreased because of the power ultrasound process. The reason why it is the case may be that part of the crystalline structure in the samples is destroyed by power ultrasound process.

accelera procesul de prelucrare umedă în diferite grade [2-3]. Există multe studii cu privire la aplicarea ultrasunetelor în operațiuni precum înmuierea, degresarea, îndepărțarea părului, cenușărirea, tăbăcirea, vopsirea, ungerea pielii, și chiar și în tratarea nămolului rezultat în urma fabricării pielii. Ultrasunetele pot avea efecte pozitive asupra dizolvării proteinelor și grăsimilor, și nu induc modificări evidente în structura fibrelor de colagen din piele bovină [3].

În mod evident, ultrasunetele pot distrage țesuturile adipose, și chiar pot duce la ruperea peliculei din hipodermă. Ultrasunetele au un efect pozitiv asupra degresării, putând elimina cea mai mare parte a grăsimii din piele de porc. Efectul său este preferabil unui proces fără tratare cu ultrasunete. Există multe studii cu privire la aplicarea ultrasunetelor în procesul de tăbăcire, majoritatea la tăbăcirea vegetală, în crom și sintetică. Rezultatele au indicat că ultrasunetele ajută la tăbăcire, reducând timpul de tăbăcire și accelerând procesul de penetrare. Frecvențele ultrasunetelor folosite în studii au fost de la pragul de audibilitate la milioane de Hz. În ultimii ani, unele studii au raportat aplicarea ultrasunetelor la tăbăcirea cu glutaraldehidă, tăbăcirea în crom și tăbăcirea cu titan. Aceste studii se concentrează asupra efectului ultrasunetelor asupra proprietăților fizice ale pielii.

Există puține studii despre influența ultrasunetelor asupra structurii fibrelor de colagen și asupra comportamentului termic în stare uscată al acestora. Aceste studii arată că ultrasunetele nu modifică fibrele de colagen, nici în procesul de pre-tăbăcire, nici în cel de tăbăcire. Pot avea loc mici modificări în stabilitatea hidrotermică a pieilor [4-7]. În ceea ce privește influența ultrasunetelor asupra comportamentului termic în stare uscată al fibrelor de colagen din piele bovină, nu există deloc rapoarte. În această lucrare, pe baza studiului nostru anterior [8-11], se studiază comportamentul termic în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea bovină tăbăcătă cu crom și retăbăcătă, cu și fără tratare cu ultrasunete. În studiu se utilizează instrumente precum microscopul cu platformă termică, calorimetria diferențială de baleaj (DSC) și termogravimetria (TG). Se constată o scădere usoară a comportamentului termic în stare uscată al probelor datorată procesului de tratare cu ultrasunete. Motivul poate fi faptul că o parte din structura cristalină a probelor este distrusă prin acțiunea ultrasunetelor.

EXPERIMENTAL

Main Materials and Apparatus

Sodium chloride, analytically pure, and sodium hydroxide, chemically pure, were made by Shanghai Chemical Reagent Co., Ltd. Silver nitrate made by Shanghai Silica Gel Factory, is analytically pure. Glutaraldehyde solution (25%), which is biochemical reagent, was made by Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Sodium carbonate, which is analytically pure, was made by Tianjin Sitong Chemical plant. Chrome tanned liquor reduced by glucose, whose basicity was 38%, was prepared in our laboratory. Un-tanned cattlehide collagen fibers were prepared according to reference [9]. Chemically pure, Analytically pure, and Biochemical reagent are different grades of national reagent purity standards of P. R. China. Ultrasonic generator is made by Kunshan ultrasonic apparatus Co. Ltd. PHS-2A pH measurement instrument was made by Leici Instrument Plant, Shanghai, China. TG209 thermal analyzer was made by NETZSCH, Germany.

Procedures

Preparation of Untanned Cattlehide Collagen Fibers

Sample without Ultrasound Process

See the reference [9].

Sample with Ultrasound Process

0.5 grams of untanned cattlehide collagen fibers are put into a beaker which contains 20 g distilled water. The beaker was put into the ultrasonic generator. It was ensured that the liquid level in the beaker was lower than that of ultrasonic generator. And then, the samples were processed with ultrasound (25 kHz) for an hour at room temperature. After being bathed and filtrated, the samples were put into a desiccator with silica gel in it for more than two weeks until the weight of the sample did not change anymore. This means that the moisture content in the sample reached a stable level. The samples were ready for subsequent study.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale și aparate utilizate

Clorura de sodiu, de calitate analitică pură, și hidroxidul de sodiu chimic pur au fost fabricate de Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Azotatul de argint fabricat Shanghai Silica Gel Factory este de calitate analitică pură. Soluția de glutaraldehidă (25%), reactiv biochimic, a fost fabricată de Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Carbonatul de sodiu, de calitate analitică pură, a fost fabricat de Tianjin Sitong Chemical Plant. Soluția de crom redusă cu glucoză, cu bazicitate de 38%, a fost preparată în laboratorul nostru. Fibrele de colagen din piele bovină netăbăcită au fost preparate în conformitate cu referința [9]. Chimic pur, analitic pur, și reactiv biochimic reprezintă diferite grade de puritate a reactivilor conform standardelor naționale ale R.P. China. Generatorul de ultrasunete este fabricat de Kunshan Co. Ltd. Instrumentul de măsurare a pH-ului PHS-2A a fost fabricat de Leici Instrument Plant, Shanghai, China. Analizorul termic TG209 a fost fabricat de NETZSCH, Germania.

Proceduri

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine netăbăcrite

Proba fără tratament cu ultrasunete

A se vedea referința [9].

Proba tratată cu ultrasunete

S-au pus 0,5 g fibre de colagen din piele bovină netăbăicită într-un pahar cu 20 g apă distilată. S-a pus paharul în generatorul de ultrasunete. S-a asigurat că nivelul de lichid din pahar să fie mai mic decât cel al generatorului de ultrasunete. Apoi, probele au fost tratate cu ultrasunete (25 kHz) timp de o oră la temperatură camerei. După spălare și filtrare, probele au fost puse într-un desicator cu gel de silice timp de peste două săptămâni, până ce greutatea probelor a rămas constantă. Aceasta înseamnă că conținutul de umiditate al probei a ajuns la un nivel stabil. Probele au fost gata pentru studiu ulterior.

Preparation of Chrome Tanned Cattlehide Collagen Fibers

Sample without Ultrasound Process

The processed technology was according to reference [9].

Samples Tanned with Tanning Liquors Being Ultrasound Processed before

The chrome tanning liquor was processed in the ultrasound generator with the frequency of 25 kHz for an hour. And then, the processed chrome tanning liquor was used in the tanning of cattlehide collagen fibers according to reference [9].

Ultrasound Process before Basification of the Tanning Process

The process was according to relevant reference [9] except that, in the tanning process, the concentration were 2 g/L, 5g /L and 10 g/L (calculated as Cr₂O₃), respectively, and samples were processed with ultrasound at the beginning of tanning for an hour. The frequency was 25 kHz and 20 kHz, respectively.

Ultrasound Process at Basification of the Tanning Process

The process was according to reference [9] except that, at the basification, the mixture was processed with ultrasound, whose frequency was 25kHz, for an hour.

Preparation of Chrome Retanned Cattlehide Collagen Fibers

Chrome Retanning without Ultrasound Process

0.5 grams of cattlehide chrome tanning collagen fibers were processed in solution, which contained 4.8 grams of sodium chloride, 60 milliliters of distilled water, and 10 grams of chrome tanning liquor reduced by glucose per liter (calculated as Cr₂O₃) for four hours. In the normal temperature, the pH of the mixture was adjusted with 0.01 M of sodium hydroxide to 4.0. Sufficient shaking was needed occasionally. After being taken out and filtered, the filtered cake (cattlehide

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine tăbăcite cu crom

Proba fără tratament cu ultrasunete

Tehnologia de prelucrare a fost în conformitate cu referința [9].

Probele tăbăcite cu soluții tanante tratate anterior cu ultrasunete

Soluția de tăbăcire cu crom a fost prelucrată în generatorul de ultrasunete cu frecvența de 25 kHz timp de o oră. Apoi, soluția de tăbăcire cu crom s-a utilizat la tăbăcirea fibrelor de colagen din piele bovină conform referinței [9].

Procesul de tratare cu ultrasunete înainte de bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire

Procesul a fost în conformitate cu referința [9] cu excepția faptului că, în procesul de tăbăcire, concentrația a fost de 2g/l, 5g/l, respectiv 10g/l (calculat ca Cr₂O₃) și probele au fost tratate cu ultrasunete la începutul tăbăcării timp de o oră. Frecvența a fost de 25kHz, respectiv 20kHz.

Procesul de tratare cu ultrasunete la bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire

Procedeul s-a desfășurat în conformitate cu referința [9] cu excepția faptului că, la bazificare, amestecul a fost tratat cu ultrasunete, cu o frecvență de 25 kHz, timp de o oră.

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine retăbăcite cu crom

Retăbăcirea cu crom fără procesul de tratare cu ultrasunete

S-au prelucrat 0,5 g fibre de colagen din piele bovină tăbăcită cu crom în soluție cu conținut de 4,8 g clorură de sodiu, 60 ml apă distilată și 10 g soluție de tăbăcire cu crom redus cu glucoză per litru (calculat ca Cr₂O₃) timp de patru ore. La temperatură normală, pH-ul amestecului a fost ajustat cu 0,01 M hidroxid de sodiu până la 4,0. Din când în când a fost nevoie de agitare. După ce a fost scoasă și filtrată, turta (fibre de colagen

collagen fibers) was purged with distilled water, until precipitation could not be observed when dropping a solution of 0.05 gram silver nitrate per liter into the washed water. The filtered sample was put in a desiccator with silica gel in it for more than two weeks until its weight did not change any more. This means that the moisture content in the sample did not change anymore at all. The sample was ready for subsequent study.

Chrome Retanning with Ultrasound Process before Basification

The technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25 kHz at 40°C before basification for an hour.

Chrome Retanning with Ultrasound Process at Basification

The technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25 kHz at 40°C at basification for an hour.

Preparation of Glutaraldehyde Retanned Cattlehide Collagen Fibers

Glutaraldehyde Retanning without Ultrasound Process

The processed technology was according to relevant reference [9].

Glutaraldehyde Retanning with Ultrasound Process at the Beginning of the Retanning

The processed technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25kHz at 40°C for an hour at the beginning of the retanning.

Glutaraldehyde Retanning with Ultrasound Process at the End of the Retanning

The processed technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25kHz at 40°C for an hour at the end of the retanning.

din piele bovină) a fost curățată cu apă distilată, până ce nu s-a mai putut observa precipitarea după turnarea unei soluții de 0,05 g azotat de argint la litru în apa de spălat. Proba filtrată a fost pusă într-un desicator cu gel de silice timp de peste două săptămâni până ce greutatea acesteia a rămas constantă. Aceasta înseamnă că conținutul de umiditate al probei a ajuns la un nivel stabil. Proba a fost gata pentru studiu ulterior.

Retăbăcirea cu crom și tratarea cu ultrasunete înainte de bazificare

Tehnologia a fost în conformitate cu referința [9], cu excepția faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvența de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră.

Retăbăcirea cu crom și tratarea cu ultrasunete la bazificare

Tehnologia a fost în conformitate cu referința [9], cu excepția faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvența de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră.

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine retăbăcite cu glutaraldehidă

Retăbăcirea cu glutaraldehidă fără tratare cu ultrasunete

Tehnologia de prelucrare a fost în conformitate cu referința [9].

Retăbăcirea cu glutaraldehidă și tratarea cu ultrasunete la începutul retăbăcirii

Tehnologia a fost în conformitate cu referința [9], cu excepția faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvența de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră, la începutul retăbăcirii.

Retăbăcirea cu glutaraldehidă și tratarea cu ultrasunete la finalul retăbăcirii

Tehnologia a fost în conformitate cu referința [9], cu excepția faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvența de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră, la finalul retăbăcirii.

Determination of the Dry Heat Shrinkage of the Samples

The dry heat shrinkage behaviors of the samples were determined according to reference [11].

Thermo-gravimetric (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis

The Thermo-gravimetric (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis were conducted according to reference [9].

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of Ultrasound on Untanned Cattlehide Collagen Fibers

The dry heat shrinkage behaviors, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) curves of cattlehide collagen fibers with and without power ultrasound process are shown in Figures 1, 2 and 3, respectively.

From Figure 1, compared with the cattlehide collagen fibers without ultrasound process, the shrinkage beginning temperature of ultrasound processed samples slightly decreases, but the sharp shrinkage temperature is almost invariable. From Figure 2, after being processed by ultrasound, the melting temperature of the sample decreases from 221°C to 219°C. The DSC curve of samples being ultrasound processed is lower than that of the sample without being ultrasound processed. The reason may be that, by processing under ultrasound condition, part of the crystalline structure in the collagen fibers is destroyed. And, as a result, less energy is needed to destroy the whole crystalline structure when the shrinkage takes place. From Figure 3, for thermal degradation taking place, the initial degradation temperature is the same. But the thermal degradation of cattlehide collagen fibers with a power ultrasound processed history is easier than that of the sample without power ultrasound processed history. Another evidence for the contention that part of the crystalline structure may be destroyed by ultrasound process is provided.

Determinarea comportamentului termic la contracție al probelor

Comportamentul termic de contracție în stare uscată al probelor a fost determinat conform referinței [11].

Analiza termogravimetrică (TG) și calorimetria diferențială de baleaj (DSC)

Analiza termogravimetrică (TG) și calorimetria diferențială de baleaj (DSC) s-au efectuat în conformitate cu referința [9].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Influența ultrasunetelor asupra fibrelor de colagen din piele bovină netăbăcită

În Figurile 1, 2, respectiv 3 sunt prezentate comportamentul termic la contracție în stare uscată, curbele rezultate în urma calorimetriei de scanare diferențială (DSC) și analizei termogravimetrice (TG) a fibrelor de colagen din piele bovină cu și fără tratare cu ultrasunete.

Figura 1 arată că, în comparație cu fibrele de colagen din piele bovină fără tratare cu ultrasunete, temperatura de contracție inițială a probelor tratate cu ultrasunete scade ușor, dar apoi rămâne aproape invariabilă. Din Figura 2 reiese că, după tratamentul cu ultrasunete, temperatura de topire a probei scade de la 221°C la 219°C. Curba DSC a probelor tratate cu ultrasunete este mai mică decât cea a probei fără tratare cu ultrasunete. Motivul poate fi faptul că, prin tratarea cu ultrasunete, o parte din structura cristalină a fibrelor de colagen este distrusă. Prin urmare, este necesară mai puțină energie pentru a distruge întreaga structură cristalină când are loc contracția. Figura 3 arată că, la degradarea termică, temperatura inițială de degradare este aceeași. Însă degradarea termică a fibrelor de colagen din piele bovină tratate anterior cu ultrasunete are loc mai ușor decât cea a probei fără tratament cu ultrasunete. Aceasta este o altă dovadă pentru afirmația că o parte din structura cristalină poate fi distrusă prin un proces de tratare cu ultrasunete.

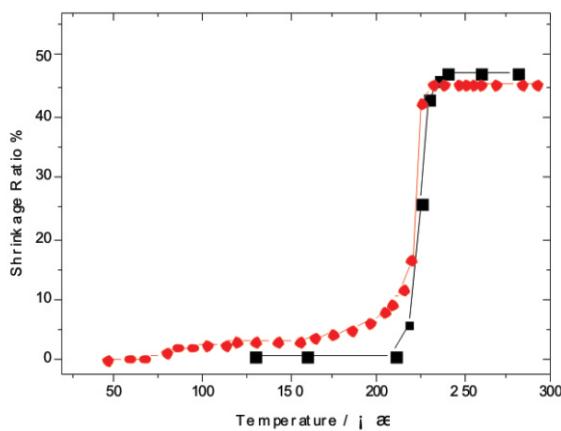


Figure 1. Dry heat shrinkage behaviors of untanned samples: — — untanned sample without ultrasound, — — untanned sample processed by ultrasound

Figura 1. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor netăbăcite:
— — probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete,
— — probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

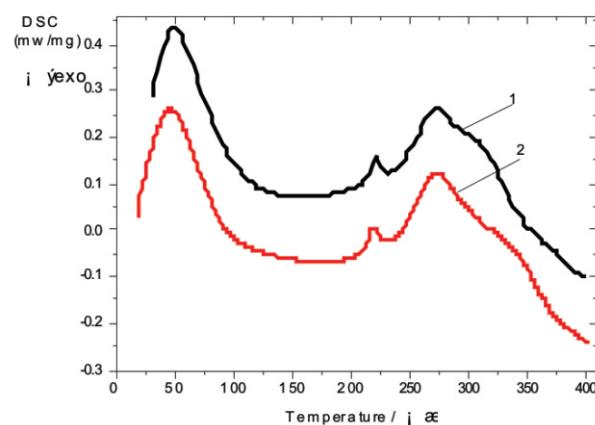


Figure 2. DSC curves of untanned samples:
1 - untanned sample without power ultrasound,
2 - untanned sample processed by power ultrasound

Figura 2. Curbele DSC ale probelor netăbăcite:
1 - probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete,
2 - probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

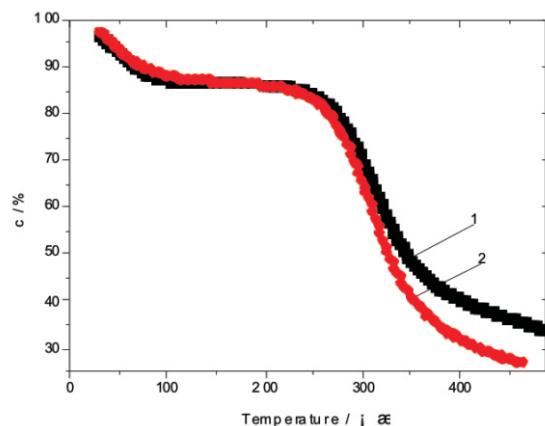


Figure 3. TG curves of untanned samples: 1 - untanned sample without power ultrasound,
2 - untanned sample processed by power ultrasound

Figura 3. Curbele TG ale probelor netăbăcite: 1 - probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete,
2 - probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

Effect of Ultrasound on Chrome Tanning

Tanning with Chrome Liquors Processed by Ultrasound before

The dry heat shrinkage curves of cattlehide collagen fibers tanned by chrome tanning liquors with and without ultrasound process history are shown in Figure 4.

Influența ultrasunetelor asupra tăbăcirii cu crom

Tăbăcirea cu soluție de crom a probelor tratate anterior cu ultrasunete

Curbele de contracție termică în stare uscată a fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcute cu soluție pe bază de crom, cu sau fără tratare cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 4.

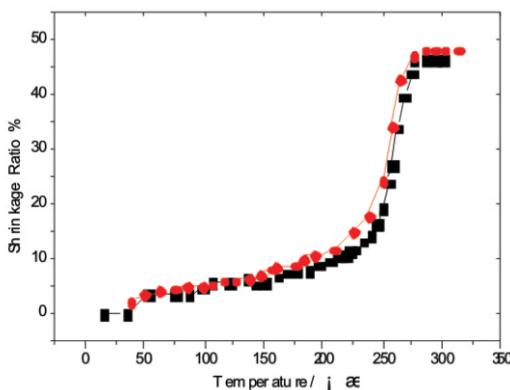


Figure 4. Dry heat shrinkage behaviors of samples tanned with Chrome liquors:

— — without ultrasound process history, — — with ultrasound process history

Figura 4. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu soluție de crom:

— — fără tratare cu ultrasunete, — — tratate cu ultrasunete

From Figure 4, it may be found that, for all the samples studied here, the initial shrinkage temperatures are almost the same, and the sharp shrinkage temperature of the sample tanned by chrome tanning liquor without ultrasound process history is higher than that of the rest. In short, the dry heat resistance of the sample tanned by chrome tanning liquor without ultrasound process history is better than that of the sample with an ultrasound process history. The component of the tanning liquor is rather complex. Because of the ultrasound process, the component in the chrome tanning liquor is changed. The tanning function is changed as a result.

Ultrasound Process before Basification of Chrome Tanning

The shrinkage behaviors, DSC, and TG curves of chrome tanned samples with and without power ultrasound process before basification of chrome tanning are shown in Figures 5, 6 and 7, respectively. The chrome content in the chrome tanning liquors here was 5 g/L (calculated as Cr_2O_3).

Din Figura 4 se poate constata că, pentru toate probele studiate aici, temperaturile inițiale de contracție sunt aproape la fel, iar temperatura de contracție a probei tăbăcite cu soluție pe bază de crom fără tratament cu ultrasunete este mai mare decât a celorlalte probe. Pe scurt, rezistența la căldură a probei tăbăcite cu crom, fără tratament cu ultrasunete este mai bună decât cea a probei tratate cu ultrasunete. Componentele soluției de tăbăcire sunt destul de complexe. Din cauza procesului tratare cu ultrasunete, componentele soluției de tăbăcire cu crom se modifică. Prin urmare, se modifică și funcția de tăbăcire.

Procesul de tratare cu ultrasunete înainte de bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire cu crom

Comportamentul la contracție și curbele DSC și TG ale probelor tăbăcite cu crom cu și fără tratament cu ultrasunete înainte de bazificare sunt prezentate în Figurile 5, 6 și 7. Conținutul de crom din soluția de tăbăcire a fost de 5 g/l (calculat ca Cr_2O_3).

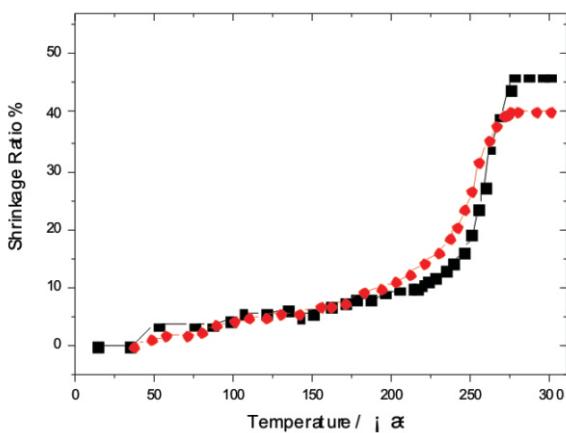


Figure 5. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: — chrome tanned sample without power ultrasound, — chrome tanned sample processed by power ultrasound

Figura 5. Comportamentul termic la contractie in stare uscată al probelor tăbăcite cu crom:
— — probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, — — probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete

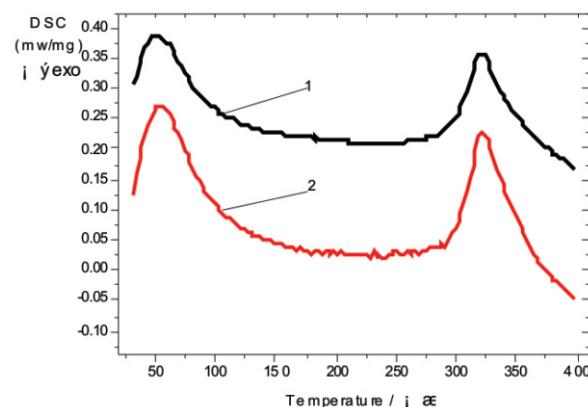


Figure 6. DSC curves of chrome tanned samples:
1 - chrome tanned sample without power ultrasound,
2 - chrome tanned sample processed by power ultrasound

Figura 6. Curbele DSC ale probelor tăbăcite cu crom:
1 - probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete,
2 - probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete

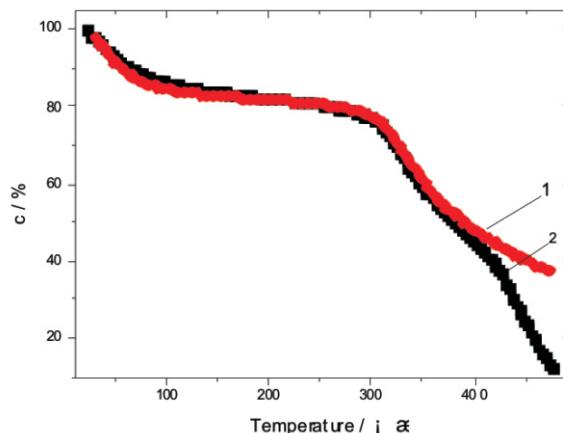


Figure 7. TG curves of chrome tanned samples: 1 - chrome tanned sample processed by power ultrasound,
2 - chrome tanned sample without power ultrasound

Figura 7. Curbele TG ale probelor tăbăcite cu crom: 1 - probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete,
2 - probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete

From Figure 5, it may be found that the two curves are almost similar. It shows that, before the basification of chrome tanning, power ultrasound has little influence on the dry heat shrinkage behaviors of the samples. From Figure 6, it may be found that, for both samples, the dry heat shrinkage decalescence cannot be observed, and the thermal degradation parts in the

Din Figura 5 se poate constata că cele două curbe sunt aproape similare. Acest lucru arată că, înainte de bazificare, tratamentul cu ultrasunete are o influență redusă asupra comportamentului probelor la contractie termică în stare uscată. Figura 6 arată că, în cazul ambelor probe, nu se poate observa decalescența la contractie în stare uscată, iar degradarea termică

curves of the two samples are almost similar. The DSC curve of chrome tanned sample with ultrasound process before basification is lower than that of the chrome tanned sample without ultrasound process. The reason why it is the case may be that, by ultrasound process, the crystalline structure in the sample is partly destroyed. And, as a result, less energy is needed to destroy the whole crystalline structure in the cattlehide collagen fibers. In Figure 7, the two curves are almost the same except at the last part. In the last part of the curves, the thermal degradation of chrome tanned sample without power ultrasound process is faster and the degradation is more complete. It means that the degradation reaction is made more difficult by the process of ultrasound.

Some research studies [5-6] demonstrated that ultrasound process before basification of chrome tanning process may increase the penetration of chrome tanning complexes. There may be two reasons about the effect. Firstly, the cavitation of ultrasound may have some separating effect on the collagen fibers and tanning complexes, which may do well to the uniform distribution of tanning complexes in the collagen fibers. As a result, the leathers are tanned well. So ultrasound may do well with the tanning process. Secondly, ultrasound might increase the temperature of the tanning liquors, which might improve the coordination of chrome complexes with collagen molecules. Ultrasound process before basification of chrome tanning process did well to both the penetration of the chrome complexes and the combination of the tanning agents with the collagen fibers. After this process, the chrome content in the leathers was increased and the hydrothermal shrinkage temperature also improved. However, in this research, the dry heat shrinkage behaviors of the both samples are almost the same. It may be that, when the amount of chrome tanning agents combined with the collagen fibers reaches a definite degree, the dry heat shrinkage temperature reaches its maximum value. Once the amount of tanning agents used in the tanning process is increased again, there will be no more chrome complexes combined with the collagen fibers and no obvious increase may be found in dry heat shrinkage of the samples as a result.

The dry heat shrinkage curves of cattlehide collagen fibers processed with different ultrasound

indicată de curbele celor două probe este aproape similară. Curba DSC a probei tăbăcite în crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare este mai mică decât cea a probei tăbăcite în crom fără tratare cu ultrasunete. Motivul pentru aceasta este că, prin tratamentul cu ultrasunete, structura cristalină a probei este parțial distrusă. Prin urmare, este necesară mai puțină energie pentru a distruga întreaga structură cristalină a fibrelor de colagen din piele bovină. În Figura 7, cele două curbe sunt aproape identice cu excepția ultimei părți. În ultima parte a curbelor, degradarea termică a probei tăbăcite în crom fără tratare cu ultrasunete este mai rapidă și mai completă. Aceasta înseamnă că reacția de degradare este îngreunată de tratamentul cu ultrasunete.

Unele cercetări [5-6] au demonstrat că tratamentul cu ultrasunete înainte de bazificare poate crește gradul de penetrare a complecșilor tananți pe bază de crom. Pot exista două motive pentru acest efect. În primul rând, cavitarea ultrasunetelor poate avea un efect de separare asupra fibrelor de colagen și complecșilor tananți, care poate facilita distribuția uniformă a complecșilor tananți în fibrele de colagen. Ca urmare, pielele sunt tăbăcite bine. Așadar, ultrasunetele au un efect pozitiv asupra procesului de tăbăcire. În al doilea rând, ultrasunetele ar putea crește temperatura soluției de tăbăcire, ceea ce ar putea îmbunătăți coordonarea complecșilor de crom cu moleculele de colagen. Tratamentul cu ultrasunete înainte de bazificare a avut un efect pozitiv atât asupra pătrunderii complecșilor de crom, cât și combinației dintre agenții tananți și fibrele de colagen. După acest proces, conținutul de crom al pieilor a crescut, iar temperatura de contracție hidrotermică s-a îmbunătătit. Cu toate acestea, în acest studiu, comportamentul la contracție termică în stare uscată al ambelor probe este aproape identic. Este posibil ca, atunci când cantitatea de agenți tananți cu crom în combinație cu fibrele de colagen a atins un grad final, temperatura de contracție să fi atins valoarea maximă. Odată ce cantitatea de agenți tananți utilizată în procesul de tăbăcire crește din nou, nu vor mai exista complecși de crom combinați cu fibrele de colagen și, prin urmare, nu se va mai constata nicio creștere evidentă a temperaturii de contracție a probelor.

Curbele de contracție termică a fibrelor de colagen din piele bovină tratate cu ultrasunete de

frequencies before basification of chrome tanning process are shown in Figure 8.

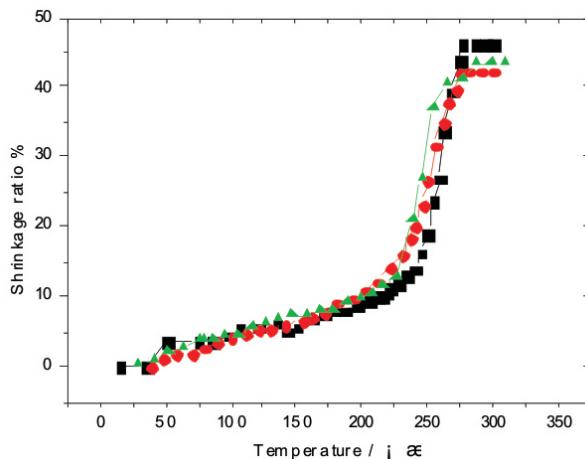


Figure 8. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: — chrome tanned sample without power ultrasound, — — chrome tanned sample processed by power ultrasound (25 kHz), — — — chrome tanned sample processed by power ultrasound (20 kHz)

Figura 8. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom: — — probă tăbăcătă cu crom fără tratare cu ultrasunete, — — — probă tăbăcătă cu crom tratată cu ultrasunete (25 kHz), — — — — probă tăbăcătă cu crom tratată cu ultrasunete (20 kHz)

From Figure 8, it may be found that the dry heat shrinkage behaviors of cattlehide collagen fibers are all moved forward because of ultrasound process. The frequency of the ultrasound affects the dry heat shrinkage behaviors slightly, whether the frequency is 20 kHz or 25 kHz. Compared with sample without ultrasound process, their initial shrinkage temperature are almost the same. It could be seen from Figure 8 that the sharp shrinkage temperature reduced because of ultrasound process. And the dry heat shrinkage curves of the sample processed with different ultrasound frequencies are similar, which demonstrates that the frequency of ultrasound has little influence on the chrome retanning effect.

The dry heat shrinkage curves of chrome tanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process before basification are shown in Figures 9, 10 and 11, respectively. The chrome content in the tanning liquors are 2 g/L, 5 g/L and 10 g/L, respectively (calculated as Cr_2O_3).

From these figures, it can be found that, for all the samples processed by ultrasound, the dry heat behaviors decrease because of ultrasound process before basification. It demonstrates that the ultrasound process decreases the dry heat resistance of

frecvențe diferite înainte de bazificare sunt prezentate în Figura 8.

Figura 8 arată accelerarea comportamentului termic la contracție al fibrelor de colagen din piele bovină, datorită tratamentului cu ultrasunete. Frecvența ultrasunetelor afectează ușor comportamentul la contracție, indiferent dacă frecvența este 20 kHz sau 25 kHz. Comparativ cu proba fără tratare cu ultrasunete, temperatura de contracție inițială a probelor este aproape identică. Se poate observa din Figura 8 că temperatura de contracție scade datorită procesului de tratare cu ultrasunete. și curbele de contracție termică ale probelor prelucrate cu ultrasunete la frecvențe diferite sunt similare, ceea ce demonstrează că frecvența ultrasunetelor are o influență redusă asupra efectului de retăbăcire în crom.

Curbele de contracție termică ale fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcătă în crom cu și fără tratament cu ultrasunete înainte de bazificare sunt prezentate în Figurile 9, 10 și 11. Conținutul de crom în soluțiile tanante este de 2 g/l, 5 g/l, respectiv 10 g/l (calculat ca Cr_2O_3).

Din aceste figuri se poate constata că, pentru toate probele tratate cu ultrasunete, comportamentul termic scade din cauza tratamentului cu ultrasunete înainte de bazificare. Se demonstrează că tratamentul cu ultrasunete reduce rezistența la căldură a fibrelor de

cattlehide collagen fibers. It can also be found that, when the chrome content in the tanning liquor is 2 g/L and 10 g/L, both the initial shrinkage temperature and sharp shrinkage temperatures decrease greatly. In the case that chrome content is 5 g/L, however, no obvious decrease in shrinkage temperature may be found. As to the shrinkage ratios, they decrease when the chrome content in the chrome liquors is 2 g/L and 5 g/L. In the case of 10 g/L, the shrinkage ratio increases. The reason for this is still unknown and further studies about it are being done.

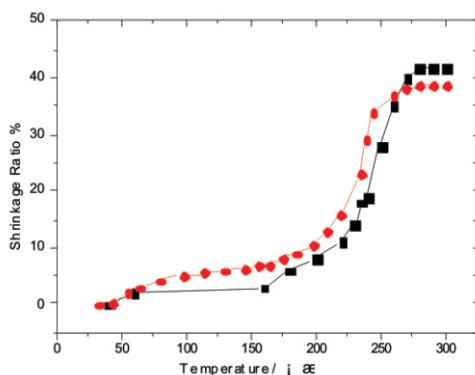


Figure 9. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (2 g/L) samples: — traditional chrome tanned sample (2 g/L), — chrome tanned sample (2 g/L) processed by power ultrasound

Figura 9. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (2 g/l):
— — probă tăbăcită cu crom, metodă convențională (2 g/l), — — probă tăbăcită cu crom (2 g/l) tratată cu ultrasunete

colagen din piele bovină. Se poate constata, de asemenea, că atunci când conținutul de crom din soluția tanantă este de 2 g/l și 10 g/l, atât temperatura de contracție inițială, cât și cea ulterioară scad foarte mult. În cazul în care conținutul de crom este de 5 g/l, nu se poate constata nicio scădere evidentă a temperaturii de contracție. În ceea ce privește gradul de contracție, acesta scade atunci când conținutul de crom din soluțiile cromate este de 2 g/l și 5 g/l. La un conținut de 10 g/l, gradul de contracție crește. Cauza este încă necunoscută și se efectuează studii suplimentare în această privință.

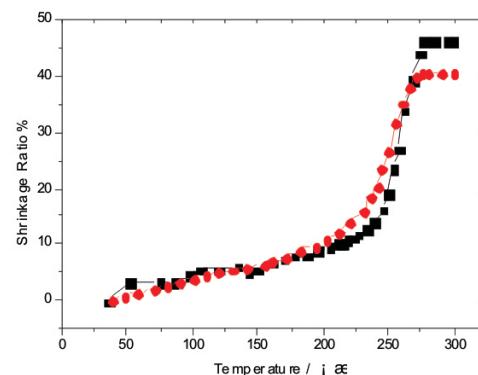


Figure 10. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (5 g/L) samples: — traditional chrome tanned sample (5 g/L), — chrome tanned sample (5 g/L) processed by power ultrasound

Figura 10. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (5 g/l):
— — probă tăbăcită cu crom, metodă convențională (5 g/l), — — probă tăbăcită cu crom (5 g/l) tratată cu ultrasunete

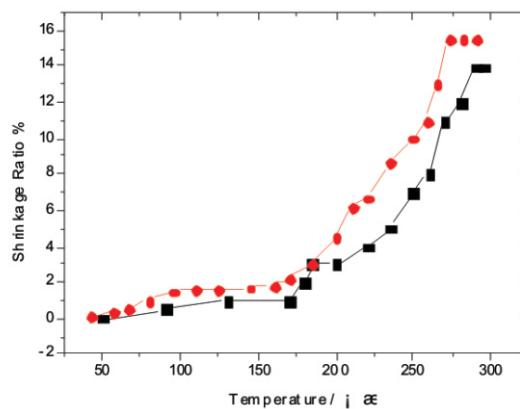


Figure 11. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (10 g/L) samples: — traditional chrome tanned sample (10 g/L), — chrome tanned sample (10 g/L) processed by power ultrasound

Figura 11. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (10 g/l): — — probă tăbăcită cu crom, metodă convențională (10 g/l), — — probă tăbăcită cu crom (10 g/l) tratată cu ultrasunete

Ultrasound Process at Basification of Chrome Tanning

The dry heat shrinkage curves of samples without ultrasound process, with ultrasound process before basification and with ultrasound process at the basification of chrome tanning process are shown in Figure 12. The chrome content in the chrome tanning liquors was 5 g/L (calculated as Cr₂O₃).

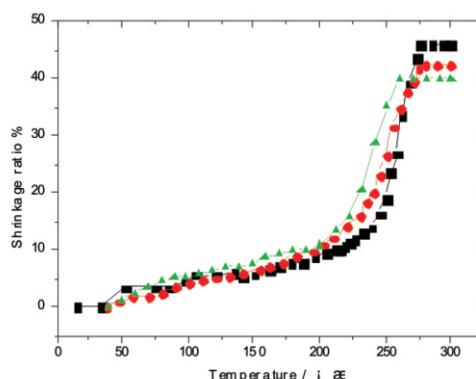


Figure 12. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: — —chrome tanned sample without power ultrasound, — —chrome tanned sample processed by ultrasound before basification, — —chrome tanned sample processed by ultrasound at basification

Figura 12. Comportamentul termic la contracție în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom:
— — probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, — — probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, — — probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete la bazificare

From Figure 12, it may be found that both the initial shrinkage temperature and the sharp shrinkage temperature are decreased because of ultrasound. It can be concluded that ultrasound process both before basification and at the basification of chrome tanning may reduce the dry heat shrinkage behaviors of collagen fibers. Compared with the sample processed by ultrasound before basification, the decrease is more obvious in the case of the sample processed by ultrasound at basification. The reason may be that, at the basification, the main reaction is the combination of the chrome complexes with the collagen chains. Ultrasound possesses the ability of separation, which may have some bad influence on the combination of the chrome complexes with the collagen chains. And as a result, the amount of chrome that tanned leather is decreased and the shrinkage temperature of the sample is decreased.

Effect of Ultrasound on Chrome Retanning

The dry heat shrinkage curves of chrome retanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process are shown in Figure 13.

Procesul cu ultrasunete la bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire cu crom

Curbele de contracție termică ale probelor, fără tratare cu ultrasunete, tratate cu ultrasunete înainte de bazificare și la bazificarea din cadrul operațiunii de tăbăcire cu crom sunt prezentate în Figura 12. Conținutul de crom din soluțiile de tăbăcire a fost de 5 g/l (calculat ca Cr₂O₃).

Din Figura 12 se poate constata că atât temperatura de contracție inițială, cât și cea ulterioară scad din cauza ultrasunetelor. Se poate concluziona că tratamentul cu ultrasunete atât înainte de bazificare, cât și la bazificare poate reduce comportamentul termic la contracție al fibrelor de colagen. Comparativ cu proba tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, scăderea este mai evidentă în cazul probei tratate cu ultrasunete la bazificare. Motivul poate fi faptul că, la bazificare, reacția principală este combinația complecșilor de crom cu lanțurile de colagen. Ultrasunetele au capacitatea de separare, care poate avea o influență nefastă asupra combinației dintre complecșii de crom și lanțurile de colagen. Ca urmare, scade cantitatea de crom din piele tăbăcite, și scade și temperatura de contracție a probei.

Influența ultrasunetelor asupra retăbăcării cu crom

Curbele de contracție termică ale fibrelor de colagen din piele bovină retăbăcite cu crom, fără tratament cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 13.

From Figure 13, it can be seen that, in the case of the sample without ultrasound process, the dry heat shrinkage begins at a lower temperature and ends at a higher temperature. There is no sharp shrinkage, and the shrinkage range is rather wide. In the cases of samples processed by ultrasound, no matter if the ultrasound process is before basification or at basification, the shrinkage temperature ranges are rather narrow. The reason may be that ultrasound process results in the more uniform distribution of chrome complexes in the samples and the congregation structure in the samples becomes uniform. Some bigger crystalline regions turn into smaller ones. The two curves are almost the same, which means that the function of ultrasound process before basification and at basification is almost the same.

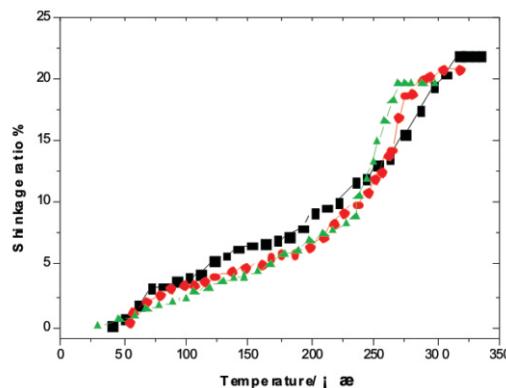


Figure 13. Dry heat shrinkage behaviors of chrome re-tanned hide collagen fibers: — —chrome re-tanned sample without power ultrasound process, — —chrome re-tanned sample processed by power ultrasound before basification, — —chrome re-tanned sample processed by power ultrasound at basification

Figura 13. Comportamentul termic la contractie în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea retăbăcită cu crom: — — probă retăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, — — probă retăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, — — probă retăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete la bazificare

Effect of Ultrasound on Glutaraldehyde Retanning

The dry heat shrinkage curves of glutaraldehyde retanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process are shown in Figure 14.

Din Figura 13 se poate observa că, în cazul probei fără tratament cu ultrasunete, contracția termică începe la o temperatură mai scăzută și se încheie la o temperatură mai ridicată. Nu are loc nicio contracție bruscă, iar gama de contracție este destul de largă. În cazul probelor prelucrate prin ultrasunete, indiferent dacă tratamentul cu ultrasunete are loc înainte de bazificare sau la bazificare, intervalele temperaturii de contracție sunt destul de înguste. Motivul poate fi faptul că tratamentul cu ultrasunete duce la o distribuție mai uniformă a complecșilor de crom în probe, iar structura probelor devine uniformă. Unele regiuni cristaline mai mari se transformă în regiuni mai mici. Faptul că cele două curbe sunt aproape identice înseamnă că funcția tratamentului cu ultrasunete înainte de bazificare și la bazificare este aproape identică.

Influența ultrasunetelor asupra retăbăcirii cu glutaraldehidă

Curbele de contractie termică ale fibrelor de colagen din piele bovină retăbăcite cu glutaraldehidă, fără tratament cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 14.

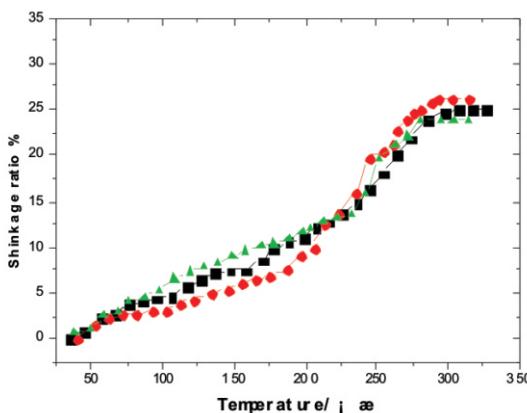


Figure 14. Dry heat shrinkage behaviors glutaraldehyde re-tanned cattlehide collagen fibers: — —glutaraldehyde re-tanned sample without ultrasound, — —glutaraldehyde re-tanned sample processed by ultrasound at the beginning of retanning, — —glutaraldehyde re-tanned sample processed by ultrasound at the end of retanning

Figura 14. Comportamentul termic la contractie în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea bovină retăbăcită cu glutaraldehidă: — — probă retăbăcită cu glutaraldehidă fără tratare cu ultrasunete, — — probă retăbăcită cu glutaraldehidă tratată cu ultrasunete la începutul retăbăcării, — — probă retăbăcită cu glutaraldehidă tratată cu ultrasunete la finalul retăbăcării

Compared with the glutaraldehyde retanned sample without ultrasound process, in the case of using ultrasound process at the beginning of glutaraldehyde retanning, the initial shrinkage temperature is increased. On the contrary, in the case of the sample with ultrasound process at the end of glutaraldehyde retanning, the initial shrinkage temperature is decreased.

For the sample without ultrasound process, there is no sharp shrinkage, and the shrinkage range is wide. In cases of samples processed by ultrasound, whether at the beginning or at the end of glutaraldehyde retanning, the shrinkage temperature ranges of the samples are narrow. The reason may be that ultrasound process results in more uniform distribution of glutaraldehyde in the samples and the congregation structure in the samples becomes uniform. Some bigger crystalline regions turn into smaller ones.

With the effects of ultrasound process on chrome retanning being considered, it may be deduced that, in the process of retanning, the structure of collagen fibers is more uniform because of ultrasound process.

CONCLUSIONS

The dry heat shrinkage behaviors of untanned cattlehide fibers are decreased because of ultrasound

Comparativ cu proba retăbăcită cu glutaraldehidă fără tratament cu ultrasunete, la proba tratată cu ultrasunete la începutul retăbăcării cu glutaraldehidă temperatura de contractie inițială crește. Dimpotrivă, în cazul probei tratate cu ultrasunete la finalul operațiunii de retăbăcire cu glutaraldehidă, temperatura de contractie inițială scade.

În cazul probei fără tratament cu ultrasunete, nu are loc nicio contractie bruscă, iar gama de contractie este largă. În cazul probelor tratate cu ultrasunete, fie la începutul, fie la sfârșitul operațiunii de retăbăcire cu glutaraldehidă, gamele temperaturii de contractie a probelor sunt înguste. Motivul poate fi faptul că tratamentul cu ultrasunete duce la o distribuție mai uniformă a glutaraldehidelor în probe, iar structura probelor devine uniformă. Unele regiuni cristaline mai mari se transformă în regiuni mai mici.

Luând în considerare efectele tratamentului cu ultrasunete asupra retăbăcării cu crom, se poate deduce că, în procesul de retăbăcire, structura fibrelor de colagen este mai uniformă datorită tratamentului cu ultrasunete.

CONCLUZII

Comportamentul termic la contractie al fibrelor de colagen din pielea bovină netăbăcită a scăzut din cauza

process. It may be that part of the crystalline region is destroyed by ultrasound process.

The dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned cattlehide collagen fibers are decreased by ultrasound process, no matter if the ultrasound process is conducted before or at basification. When the ultrasound process is before basification, little difference may be found in the influence of ultrasound frequency on the tanning effect. Compared with the traditional chrome tanning, ultrasound process at the chrome tanning may decrease the dry heat shrinkage behaviors of cattlehide collagen fibers.

In the retanning process, ultrasound process may make the structure of the samples more uniform.

Acknowledgement

The financial supports from the National Natural Science Foundation Commission of China (No. 51373158) and the Sci-Tech. Innovation Talent Foundation of Henan Province (No. 144200510018) are gratefully acknowledged. The authors are grateful to the entire staff of the Laboratory of Leather Chemistry and Engineering, Zhengzhou University.

REFERENCES

1. Feng, R., Li, H., Sound Chemistry and Application, Anhui Science and Technology Publishing House, China, **1992**.
2. Yu, F., Xu, Z., Ji, J., Application of Ultrasound in Chemical Industry, *Chemical Industry Times*, **2000**, 14, 7, 1-4.
3. Sivakumar, V., Rao, P.G., Application of Power Ultrasound in Leather Processing: an Eco-friendly Approach, *J Clean Prod*, **2001**, 9, 25-33.
4. Sun, D., Han, J., Shi, B., Effects of Ultrasound on Skin, *China Leather*, **2003**, 32, 9, 1-7.
5. Peng, B., Sun, D., Shi, B., Chrome Tanning Under Power Ultrasound, *Leather Science and Engineering*, **2004**, 14, 4, 7-12.
6. Xie, J.P., Ding, J.F., Mason, T.J., The Application of Power Ultrasound in Leather. Dyeing, Fatliquoring and Tanning, XXIV IULTCS Congress, London, **1997**, 584-599.
7. Pei, B., Sun, D., Chen, Y., Shi, B., Influence of powder ultrasound on titanium tanning, *China Leather*, **2004**, 33, 7, 5-9.
8. Liu, J., Tang, K., Yang, L., Wang, F., Cao, J., Study on the Dry Heat Resistance of Hide and Leather, *China Leather*, **2001**, 30, 17, 19-21.
9. Tang, K., Wang, F., Liu, J., Liu, J., Wang, Q., Preliminary Studies on the Thermal Degradation Kinetics of Cattlehide Collagen Fibers, *J Am Leather Chem As*, **2004**, 99, 10, 401-408.
10. Tang, K., Liu, J., Liu, J., Factors influencing the dry heat shrinkage behaviors of leathers, *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, **2004**, 22, 3, 63-66.
11. Tang, K., Liu, J., Wang, F., Cao, J., Dry heat resistance of hide and leather, *J Am Leather Chem As*, **2003**, 98, 5, 168-172.

Article received/Data primirii articolului: 29.09.2015

Accepted/Acceptat la data: 14.12.2015

tratamentului cu ultrasunete. Este posibil ca o parte a regiunilor cristaline să fi fost distrusă prin tratamentul cu ultrasunete.

Comportamentul termic la contracție al fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcită în crom a scăzut în urma tratamentului cu ultrasunete, indiferent dacă acesta a avut loc înainte de bazificare sau la bazificare. Atunci când tratamentul cu ultrasunete a avut loc înainte de bazificare, s-a constatat o mică diferență în influența frecvenței ultrasunetelor asupra efectului de tăbăcire. În comparație cu tăbăcirea în crom tradițională, tratamentul cu ultrasunete la tăbăcirea cu crom poate reduce comportamentul termic la contracție al fibrelor de colagen din piele bovină.

În procesul de retăbăcire, tratamentul cu ultrasunete poate duce la uniformizarea structurii probelor.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijin financiar Comisiei Naționale pentru Științe Naturale din China (nr. 51373158) și Fundației pentru Talent și Inovare Științifică și Tehnică din provincia Henan (nr. 144200510018). Autorii mulțumesc personalului din Laboratorul de Chimia și Ingineria Piei din cadrul Universității Zhengzhou.