

혁의 물성에 미치는 가공제 첨가 효과

이 증 석[†] · 서 교 택* · 김 영 채 · 문 세 기

한양대학교 화학공학과, *충청대학 화학공업과
(1999년 7월 15일 접수, 1999년 8월 23일 채택)

Effect of Processing Agent on Physical Properties of Leather

Jong-Seok Lee[†], Gyo-Taeg Seo*, Young Chai Kim, and Sei-Ki Moon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Cheong College, Chung-Buk 363-890, Korea

(Received July 15, 1999; accepted August 23, 1999)

요약: 가공제의 종류에 따라 구분한 화학적 처리, 일반 효소 처리 및 바이오-테크 처리에 의해 제조된牛皮를 이용하여 가공한 아닐린 유형의 유성혁, 크리스트혁과 도장혁의 물성을 조사하였다. 크리스트혁과 도장혁의 물성은 동일하게 나타난 반면 유성혁의 물성은 다른 경향을 보였다. 도장혁의 경우 세가지 처리 방법 모두 1.2 kg/mm²의 인장 강도, 30%의 신장률, 3.0 kg/mm의 인열 강도, 15 kgf의 은면 균열 하중 및 2.5%의 크롬 함유량 이상을 나타내어 모두 한국산업규격의 물성을 만족하였다. 특히, 바이오-테크 처리시 다른 두 방법보다 혁의 물성이 뚜렷이 향상되었다. 이는 전자 현미경에 의한 혁의 표면 및 단면 검사와 영상 분석에 의한 모공 검사 결과로 잘 설명되어진다.

Abstract: Effect of processing agents on physical properties of aniline-type leathers such as wet blue, crust leather, and finished leather has been investigated. These leathers were manufactured from pelts obtained by the chemical, the enzyme, and the bio-tech treatment. There was no difference in physical properties between crust leather and finished leather. All finished leathers with the three treatments were satisfied with the Korean Industrial Standard like a tensile strength of 1.2 kg/mm², an elongation of 30%, a tear strength of 3.0 kg/mm, a grain crack weight of 15 kgf, and a Cr₂O₃ content of 2.5%. In peculiar, application of the bio-tech treatment gave the best leather. This improvement of physical quality could be explained by the results of SEM and image analyser.

Keywords: bio-tech treatment, processing agent, pelt, aniline-type leather, wet blue, crust leather, finished leather

1. 서 론

고품질의 구두용 피혁을 얻기 위하여 원피 및 혁에 대한 처리 방법의 개선[1-3] 및 공정의 개선[4,5]에 많은 연구가 이루어져 왔다. 얻어진 피혁의 검사는 지금까지는 주로 은면 위주의 촉각 및 시각 검사에 의존하는 수준에 머무르고 있다[6]. 이러한 관능 검사는 몇몇 검사자의 숙련도에만 의존하기 때문에 양질의 균일한 혁을 대량으로 생산하기에는 적지 않은 문제점을 안고 있으므로 [7-10] 이를 개선하기 위해 콜라겐 섬유에 관한 체계적이고 과학적인 연구가 진행되고 있다[11]. 또한, 처리 방법에 있어서도 기존의 화학적 방법과 일반 효소 방법이 작업 환경 및 품질 관리 측면에 좋지 않은 영향을 미쳐 새로운 바이오-테크 처리 방법이 제안되어 검토되고 있다[12]. 본 연구자들은 이미 앞의 연구[13]에서牛皮의 탈모에 미치는 위의 세 가지 처리 방법의 영향에 대해 보고한 바 있다. 이때 새롭게 제안된 바이오-테크 처리 방법에 의해 일반 효소법의 낮은 탈모율을 개선시켰을 뿐 아니라 화학적 방법의 은면 손상 및 환경 오염 등의 문제점을 개선시킬 수 있었다. 이의 후속 연구로서의 본 연구에서는 앞의 방법들에 의해 처리 제조된牛皮를 이용하여 유성혁(wet blue), 크리스트혁(crust leather)과 도장혁(finished leather)을 만들어 이들의 물성을 검토함으로써

처리 방법이 혁의 물성 및 품질에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

생후 4개월 이내에 거세한 2년 이상된 미국산 숫소의 원피(1매 당 67 lb)를 원료로 사용하였다. 이 원피를 사용전에 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, M-3A, Japan)로 콜라겐 단백질 섬유의 구조를 확인 후 정상인 원피에 한정하여 화학적 처리, 일반 효소 처리와 바이오-테크 처리에 의해牛皮로 제조하였다[13]. 이牛皮를 아닐린 유형의 혁으로 만드는 출발 재료로 이용하였다.

2.2. 혁의 제조

혁의 제조에는 실험실용 스테인레스 스틸 태고(dose drum, Germany)와 나무 태고(wood drum, Korea)를 이용하였다. 화학적 처리, 일반 효소 처리 및 바이오-테크 처리에 의해 제조된[13]牛皮로부터 Figure 1에 제시한 공정을 따라 유성혁, 크리스트혁과 도장혁을 제조하였다. 이때, 각 공정에 적용된 조건은 Table 1과 같다.牛皮를 유성혁으로 만들기 위해 염기성인 8% Cr₂O₃ 수용액을 이용한 1욕법 유성을 진행시켰는데 이때, 착염의 안정화를 위해 0.45% MgO를 마스크제(masking agent)로 사용하였다. 유성혁을 크리스트혁으로 만들기 위한 염색 및 가지 공정 실험에서는 바이

† 주 저자 (e-mail: Jslee@mail.osan-c.ac.kr)

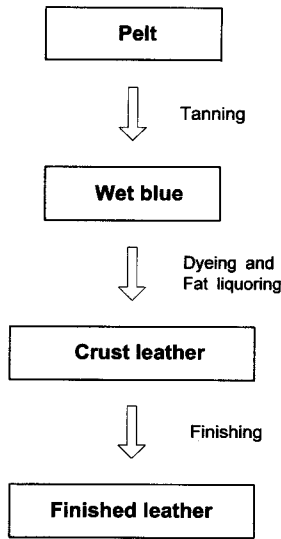


Figure 1. Schematic diagram of leather manufacturing process.

Table 1. Recipes of Leather Manufacturing Process

| Product | Treatment Process | Chemical treatment | Enzyme treatment | Bio-tech (1) treatment | Bio-tech (2) treatment |
|------------------|--------------------------|--|------------------|--|------------------------|
| | | Wet blue | Tanning | Cr_2O_3 8% MgO 0.45% | |
| Crust leather | Dyeing and Fat-liquoring | H_2O 200% 35 °C HCOONa 1.2% NaHCO_3 1.5% | | | |
| | | Drain ↓ | | | |
| | | H_2O 150% 30 °C Syntan 5% Retanning agent 1.5% Dye 3% | | | |
| | | Drain ↓ | | | |
| | | H_2O 150% 55 °C | | | |
| | | Fatliquor 4% | Fatliquor 4% | Fatliquor 4% | FL-26 4% |
| | | HCOOH 1.2% | | | |
| | | Drain ↓ | | | |
| | | Washing 2 times | | | |
| | | ↓ | | | |
| Finished leather | Finishing | * Caseine 1~2% | | | |

All percent is calculated based on the weight of each starting material on each process.

* Caseine % is based on weight of soultion.

오-테크 처리시 가지 공정의 가공제로서 기존의 가지제를 이용했을뿐 아니라(bio-tech(1)) 가지제의 종류에 따른 영향을 관찰하기 위해 천연 유지와 지방산 알콜 유도체에 SO_3 가 첨가된 10% 수용액(pH≈7)으로서 친수기보다 친유기의 작용력이 큰 음이온계 가지

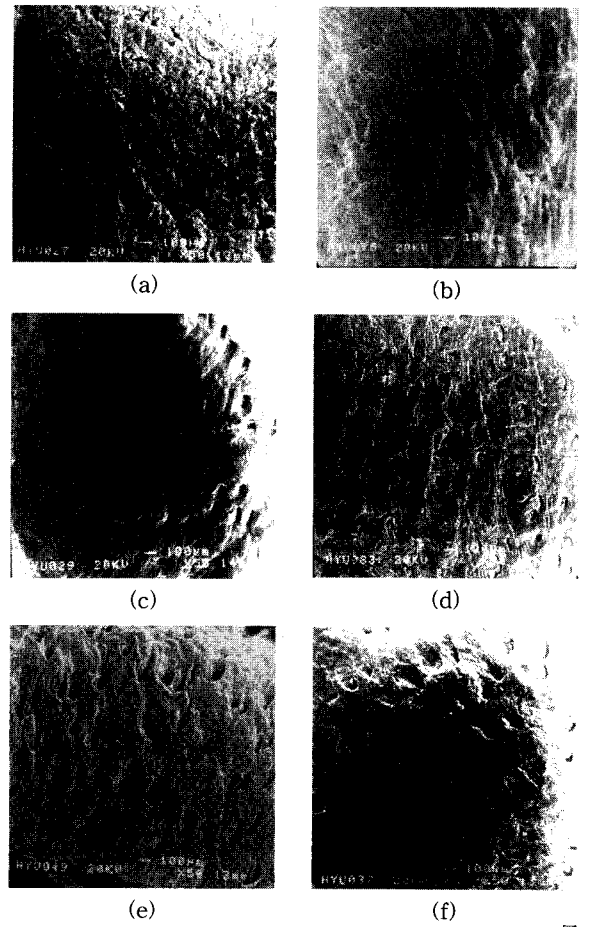


Figure 2. Variation of grain surface with treatment: (a) pelt/chemical; (b) pelt/general enzyme; (c) pelt/bio-tech(2); (d) wet blue/chemical; (e) wet blue/general enzyme; (f) wet blue/bio-tech(2).

제인 FL-26(주)아이리스)을 유성혁의 질량을 기준으로 4%를 대체 사용하여(bio-tech(2)) 혁의 물성에 미치는 영향을 비교하였다. 크리스트혁을 도장혁으로 만들기 위해 염료(dyes) 분무, 카제인(casein) 바인더 분무와 다리미질(ironing) 공정을 거쳤다. 이때 분무기를 이용하여 염료로 은면을 투명하게 처리하여 모공의 노출을 기존 그대로 하였다. 우수한 광택성과 열경화성 수지로서 grazing 효과가 뛰어난 수용성 콜로이드(colloid)인 1~2% 카제인을 알칼리 용액에 분무함으로써 plate release 역할과 grain filling 효과를 얻은 후 다리미를 이용하여 은면을 평활하게 처리함으로써 모공의 자연스러운 노출을 극대화한 아닐린 유형의 도장혁을 제조하였다. 얻어진 혁의 수율은 원피의 전자식 저울에 의한 중량 측정과 계평기에 의한 면적 측정을 비교하여 계산하였다.

2.3. 혁의 물성 측정

유성혁, 크리스트혁과 도장혁의 물성 측정을 위한 시료는 기존의 관능 검사를 합격한 표준품에 한정하였다. 이 시료들의 표면 및 단면 관찰은 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, JSM-35CF, Jeol, Japan)을 이용하였으며[14], 모공의 개수 및 면적은 혁의 표면을 직접 레플리카로 제작한 후 영상해석기(Image Analyzer, Pias, Japan)를 이용하여 측정하였다. 유성혁, 크리스트혁 및 도장혁의 시료는 한국산업규격에서 요구하는 구두 원단혁에

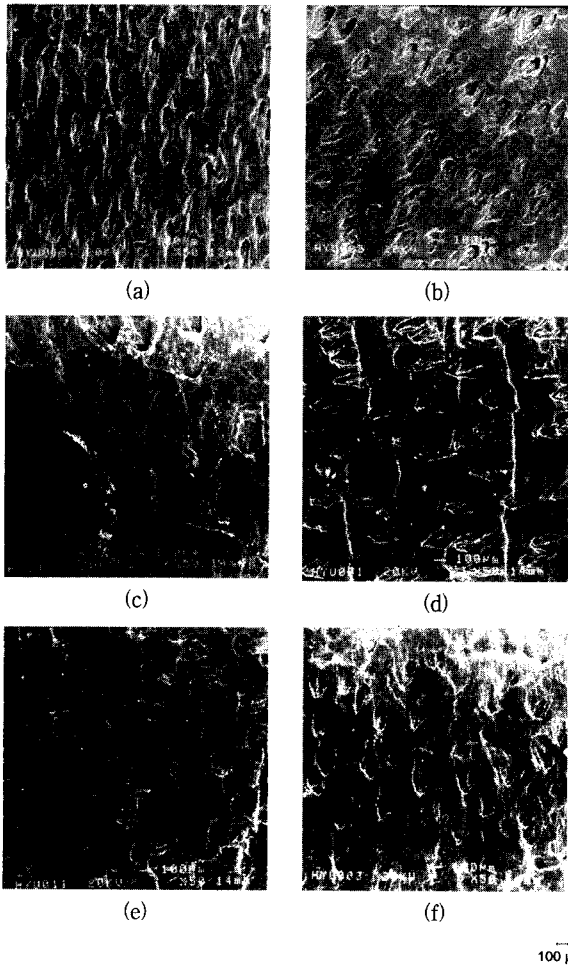


Figure 3. Variation of grain surface with treatment: (a) crust leather/chemical; (b) crust leather/general enzyme; (c) crust leather/bio-tech(2); (d) finished leather/chemical; (e) finished leather/general enzyme; (f) finished leather/bio-tech(2).

대한 중요 실험 항목인 인장 강도, 신장률, 인열 강도, 은면 균열 하중, 크롬 함량과 수율을 한국산업규격 KS M 6883에 준하여 측정하였다.

본 실험에서는 도장혁의 물성 측정에만 치우쳤던 기존의 경향을 탈피하고 유성혁, 크러스트혁과 도장혁의 물성을 단계적으로 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혁의 표면 및 단면 관찰

Figure 2와 3은 전자현미경에 의한 혁의 표면 사진이다. Figure 2는 각 처리 방법에 따른 나피와 유성혁의 표면 상태를, Figure 3은 크러스트혁과 도장혁의 표면 상태를 나타내고 있다. 각 처리 방법에 따라 콜라겐 섬유열림(opening) 상태가 어느 정도 상이하게 났다. 특히, 바이오-테크 처리 시 다른 방법들에 비해 열림 상태가 양호하였으며 가지체의 종류에 따른 차이는 확인할 수 없었다. 이 결과는 다른 연구[15]와도 일치하고 있다. 또한, 동일한 처리 방법에 대해 크러스트혁과 도장혁은 거의 차이가 없는 것으로 보아 이미 크러스트혁 상태에서 혁의 구조가 안정된다는 것을 알 수 있다.

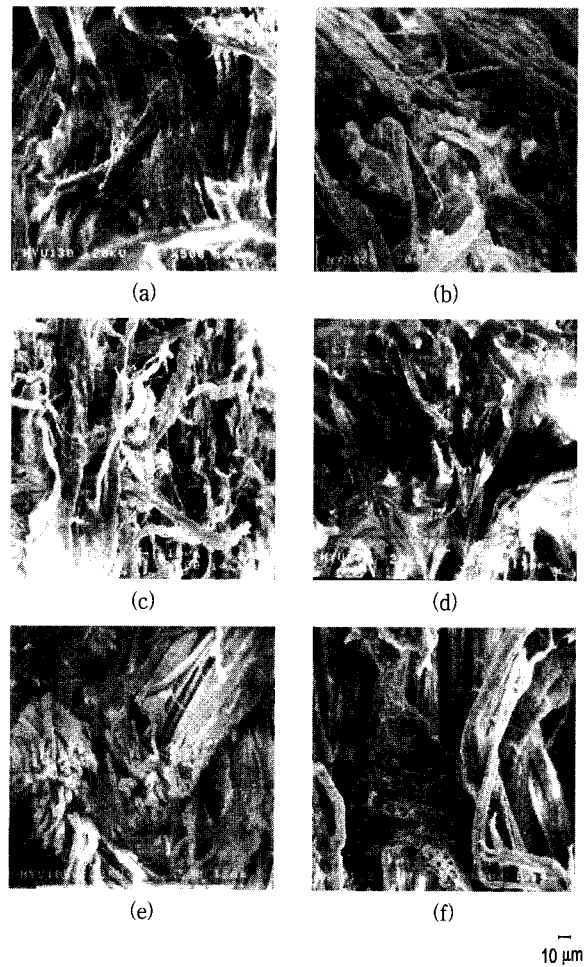


Figure 4. Variation of cross section with treatment: (a) pelt/chemical; (b) pelt/general enzyme; (c) pelt/bio-tech(2); (d) wet blue/chemical; (e) wet blue/general enzyme; (f) wet blue/bio-tech(2).

Figure 4와 5는 각 처리 방법에 따른 혁의 단면 상태를 보여 주고 있다. 표면 상태와 같이 혁의 단면 관찰에서도 바이오-테크 처리 시 균일한 열림 상태를 보여 주고 있다[16]. 특히, 이러한 혁들의 단면 상태는 나피의 단면 상태와 동일하여 나피 이후의 제조 공정에는 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 제혁 공업에서 탈모 공정 등의 준비 공정이 매우 중요하다는 것을 의미하는 것이다.

3.2. 모공의 관찰

각 처리 방법에 대한 유성혁, 크러스트혁과 도장혁의 모공 면적과 단위 면적당 모공수를 Table 2에 나타내었다. 바이오-테크 처리 시 모공 면적이 가장 크고 단위 면적 당 모공수가 가장 적으며 가지체의 종류에 따른 차이는 거의 없음을 알 수 있다. 이는 앞의 SEM 결과에 의해 예상되었던 결과로서 바이오-테크 처리에 의해 섬유의 열림 상태가 최대가 된다는 것을 의미하는 것이다.

이 분석 방법에 의해 선정된 표준품 시료는 기존의 관능 검사에 의해 선별된 시료와 거의 일치하였다. 이 방법을 도입시 표준품의 상태에 대한 정량화가 가능해져 좀 더 과학적이고 체계적인 품질 관리가 될 것이다. 따라서, 이 분석 방법은 현장에서 기존의 관능 검사와 병행 또는 대체할 수 있는 방법으로 사료된다.

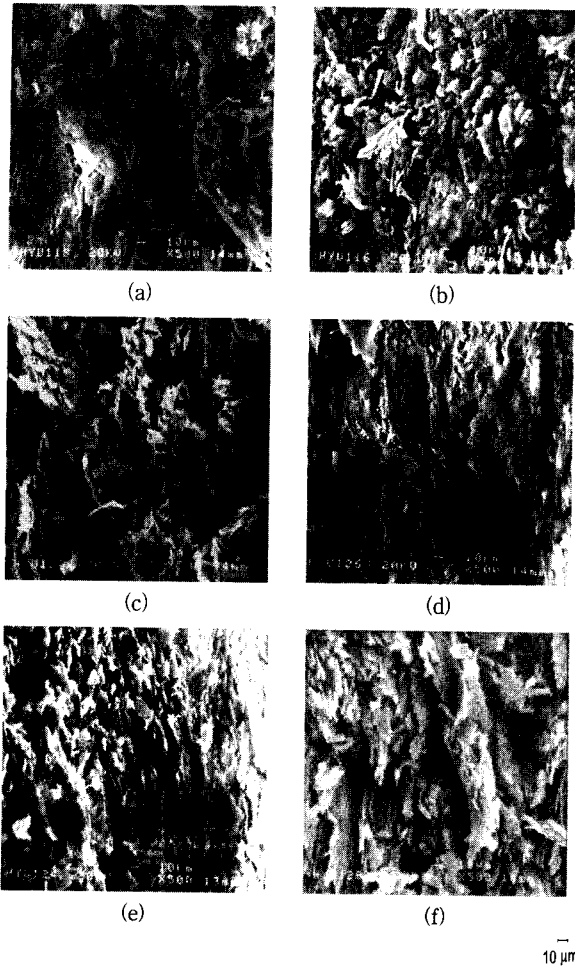


Figure 5. Variation of cross section with treatment: (a) crust leather/chemical; (b) crust leather/general enzyme; (c) crust leather/bio-tech(2); (d) finished leather/chemical; (e) finished leather/general enzyme; (f) finished leather/bio-tech(2).

3.3. 혁의 물성 측정

구두 원단혁으로 사용하기 위하여 요구되는 중요 실험항목들인 인장 강도, 신장률, 인열 강도, 은면 균열 하중, 크롬 함량 분석과 수율의 측정값을 유성혁, 크러스트혁 및 도장혁에 대해 Table 3에 수록하였다.

인장 강도, 신장률과 인열 강도의 측정값은 좀더 정확성을 기하기 위해 혁의 길이와 폭에 대해 각각 측정하여 그 중에서 작은 값을 취하였다. 특히, 가지제를 달리하여 바이오-테크 처리 했을 때 인장 강도, 신장률 및 인열 강도만이 변화하는 것을 알 수 있다. 인장 강도는 바이오-테크 처리시 가장 크나, 세 처리 방법 모두 한국산업규격에서 요구하는 1.2 kg/mm² 이상의 값을 나타내고 있다. 기존의 가지제를 사용한 경우보다 FL-26과 같은 음이온 가지제를 사용했을 때 인장 강도가 약간 증가하였다. 또한, 같은 처리에 대해, 동일한 값을 나타내는 크러스트혁과 도장혁 보다 유성혁이 더 큰 인장 강도를 가지므로 혁의 물성이 안정된 상태에서는 두께의 영향이 지배적이라는 것을 알 수 있다. 신장률 역시 한국산업규격인 30% 이상의 값을 세 처리 방법에서 모두 나타내고 있으나, 이 중에서도 바이오-테크 처리가 가장 우수한 신장률을 보였다. 또, 기존의 가지제를 사용한 경우 보다 FL-26과 같은 음이온 가지제를 사용했을 때 신장률이 약간 증가하였다. 이 결과로부터 FL-26과 같은 음이온 가지제 계통을 사용하는 것이 신장률에 유

Table 2. Number and Area of Grain Surface Pores on Wet Blue, Crust Leather, and Finished Leather

| Treatment | Chemical | Enzyme | Bio-tech (1) | Bio-tech (2) |
|--|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Item | Chemical treatment | Enzyme treatment | Bio-tech (1) treatment | Bio-tech (2) treatment |
| | 19.73 ^W | 16.78 ^W | 13.65 ^W | |
| | 15.58 ^C | 13.22 ^C | 10.78 ^C | |
| Total number of pores of grain surface (pores/mm ²) | 15.67 ^F | 13.30 ^F | 10.84 ^F | |
| | 7.2015 ^W | 7.2037 ^W | 7.2072 ^W | |
| | 7.2135 ^C | 7.2181 ^C | 7.2226 ^C | |
| Total area of pores in 1mm ² of grain surface (×10 ² mm ²) | 7.2082 ^F | 7.2086 ^F | 7.2119 ^F | |
| | 3.650 ^W | 4.293 ^W | 5.280 ^W | |
| | 4.630 ^C | 5.460 ^C | 6.700 ^C | |
| Average area of pore of grain surface (×10 ³ mm ²) | 4.600 ^F | 5.420 ^F | 6.653 ^F | |

W : Wet blue, C : Crust leather, F : Finished leather

Table 3. Physical Properties of Wet Blue, Crust Leather, and Finished Leather

| Treatment | Chemical | Enzyme | Bio-tech (1) | Bio-tech (2) |
|--|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Item | Chemical treatment | Enzyme treatment | Bio-tech (1) treatment | Bio-tech (2) treatment |
| | 1.8 ^W | 2.0 ^W | 2.1 ^W | 2.2 ^W |
| Tensile strength (kg/mm ²) | 1.4 ^{C,F} | 1.7 ^{C,F} | 1.8 ^{C,F} | 1.9 ^{C,F} |
| | 41 ^W | 47 ^W | 51 ^W | 55 ^W |
| Elongation (%) | 50 ^{C,F} | 59 ^{C,F} | 62 ^{C,F} | 66 ^{C,F} |
| | 5.0 ^W | 5.8 ^W | 6.0 ^W | 6.2 ^W |
| Tear strength (kg/mm ²) | 4.1 ^{C,F} | 4.8 ^{C,F} | 5.0 ^{C,F} | 5.2 ^{C,F} |
| | 19 ^W | 21 ^W | 24 ^W | 24 ^W |
| Grain crack weight (kg) | 22 ^{C,F} | 25 ^{C,F} | 28 ^{C,F} | 28 ^{C,F} |
| | 4.3 ^{W,C,F} | 4.4 ^{W,C,F} | 4.5 ^{W,C,F} | 4.6 ^{W,C,F} |
| Cr ₂ O ₃ content (%) | 1.21 ^W | 1.29 ^W | 1.39 ^W | 1.40 ^W |
| | 1.50 ^{C,F} | 1.60 ^{C,F} | 1.66 ^{C,F} | 1.67 ^{C,F} |
| Yield (ft ² /kg) | | | | |

W: Wet blue, C: Crust leather, F: Finished leather

하다는 것을 유추할 수 있다. 한편, 혁의 종류에 따라서는 유성혁의 신장률이 가장 낮고 크러스트혁과 도장혁은 동일하게 나타나고 있는데 이는 신장률이 혁의 두께에 반비례 하기 때문이다. 또한, 인장 강도와 신장률이 클수록 구두 원단혁의 결의 탄력성(tightness)과 팽창의 탄력성(stretch)이 증가하기 때문에 기계적 강도가 우수하고, 물성의 변화가 크지 않으며, 착화에 따른 완제품에 변형이 없이 오래 유지될 수 있음을 알 수 있다[17,18]

인열 강도의 경우 세가지 처리 방법 모두 한국산업규격인 3.0 kg/mm² 이상의 값을 나타내고 있으나 이때에도 바이오-테크 처리시 인열 강도가 가장 크게 나타나고 있다. 기존의 가지제를 사용한 경우 보다 FL-26과 같은 음이온 가지제를 사용했을 때 인열 강도가 약간 증가하였다. 신장률이 낮은 유성혁의 경우 가장 큰 인열 강도를 나타내고 크러스트혁과 도장혁은 같은 값을 가짐을 알 수 있다. 인열 강도의 값이 클수록 부품 가공의 스카이빙(skiving) 작업과 조립 공정의 수정 작업시 수공구와 기계들에 대한 저항성이

우수하며 보행시 외부 충격에 대한 은면 손상이 쉽게 일어나지 않음을 의미한다.

은면 균열 하중에 대한 실험 결과는 세 처리 방법 모두 한국산업규격인 15 kgf 이상을 나타내고 있으나 바이오-테크 처리시 가장 크게 증가되었다. 또, 동일한 값을 갖는 크러스트혁과 도장혁의 경우가 유성혁보다 큰 값을 나타내고 있다. 이는 신장율이 크고 인열이 잘 안되는 혁의 경우 큰 은면 균열 하중을 갖는다는 것을 의미하는 것이다. 이러한 은면 균열 하중의 증가는 가소성 증대로 인한 구두골(last)의 모형에 따른 제압물 성형시 유리해지게 된다.

고온 성형 작업시 은면 훼손 정도, 보온 효과 및 방수 효과의 척도인 크롬 함량은 같은 처리에 대해 혁의 종류에 무관하게 2.5%의 한국산업규격 이상인 4.3~4.5% 범위에서 동일하며, 수율은 전반적으로 1~2 범위의 값을 가진다. 바이오-테크 처리시 수율 및 크롬 함량이 가장 크게 나타나고 있다. 이는 바이오-테크 처리시 단백질 분해 효소가 콜라겐 섬유를 적절히 열어 크롬이 카르복실기와 결합을 용이하게 할뿐만 아니라 안정화시킴으로써 콜라겐 섬유의 손실을 감소시키는데 기인하는 것으로 사료된다. 아울러, 유성 공정에서 이미 유성이 완료되어 크롬 함량이 혁의 종류에 관계없이 일정하게 나타나게 되며 크러스트혁 상태에서 모든 물성이 안정되는 것으로 추정된다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때 바이오-테크로 처리된 나피로부터 가장 물성이 우수한 양질의 혁이 얻어져 탈모 공정의 영향이 거의 지배적이라는 사실을 확인할 수 있었으나 부분적으로 세부 공정의 가지 공정의 영향도 배제할 수 없음을 알 수 있다[19-21]. 크러스트혁과 도장혁의 물성은 거의 동일하게 나타나고 있는데, 이 결과는 앞으로 크러스트혁 이후의 처리 공정에 대해서는 물성 측면의 연구에서 탈피하여 소비자가 원하는 시대적 유행에 맞는 원단혁의 제조를 위한 도장 처리 공정에 초점을 맞추어 검토해야 한다는 방향 전환을 의미하는 것이다[22]. 또한, 전반적으로 표면 및 단면 검사 결과(Figure 2, 3), 모공 검사 결과(Table 2)와 혁의 물성 값(Table 3)은 좋은 일치를 보이고 있어 이중 하나의 결과만으로 충분히 표준품의 제조가 가능하리라는 제안을 하고자 한다.

4. 결 론

화학적 처리와 일반 효소 처리 방법에 비하여 단백질 분해 효소를 가공제로 사용한 바이오-테크 방법에 의해 더 나은 양질의 혁이 얻어졌다. 이때, 나피의 상태가 유성혁, 크러스트혁 및 도장혁의 상태에 지배적인 영향을 미쳐 탈모 공정이 매우 중요함을 알 수 있었다. 그러나, 가지 공정에 첨가된 가지제도 인장 강도, 신장률 및 인열 강도에 부분적인 영향이 있음을 확인하였다. 한국산업규격에 의한 물성 측정시 크러스트혁과 도장혁은 동일한 값을 나타내어 크러스트혁 이후의 공정에서는 소비자가 원하는 시대적 유행에 맞는 원단혁 제조를 위한 도장 처리 공정에 초점을 맞추는 것이 더욱 합리적이며 표준품 검사 방법으로는 기존의 판능 검사 대신

정량화할 수 있는 방법, 즉 분석 기기에 의한 표면 및 단면 검사, 모공 검사와 물성 측정 중 하나의 방법만으로도 대체 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. M. Taylor, D. G. Bailey, and S. H. Fearheller, *JALCA*, **82**, 153 (1987).
2. K. T. W. Alexander, *JALCA*, **83**, 287 (1988).
3. D. Brady, J. R. Dungan, and A. E. Russell, *JALCA*, **85**, 334 (1990).
4. F. O'flaherty, W. T. Roddy, and R. M. Lollar, "The Chemistry and Technology of Leather", Volume 1, Kriger Publishing Company, Malabar, Florida, 1 (1978).
5. E. Heidemann, "Fundamentals of Leather Manufacture", Eduard Roether KG, Darmstadt, 75 (1993).
6. 한상덕, 이종석, 조영진, *오산전문대학 논문집*, 제12집, 743 (1992).
7. J. N. Trapp and D. G. Bailey, *JALCA*, **77**, 120 (1982).
8. 서교택, 이종석, 유선중, *생산기술연구보고*, 충청전문대학 생산기술연구소, **6**, 1, 53 (1995).
9. 이종석, 유선중, *오산전문대학 논문집*, 제15집, 439 (1995).
10. 서교택, 이종석, 유선중, *생산기술연구보고*, 충청전문대학 생산기술연구소, **7**, 1, 29 (1996).
11. S. D. Han, M. Y. Kim, J. S. Lee, Y. K. Yoon, Y. J. Cho, and E. K. Lee, *J. Eng. & Technol.*, Hanyang university, **5**, 1, 185 (1996).
12. S. D. Han, J. C. Lee, J. S. Lee, D. Y. Yang, Y. J. Cho, and H. J. Kim, *J. Soc. Kor. Ind. Sys. Eng.*, **18**, 36, Dec. 30, 23 (1995).
13. 이종석, 서교택, 김영채, 문세기, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 635 (1999).
14. B. M. Haines, *JALCA*, **77**, 180 (1982).
15. M. Dempsey, *Hide, Skin, and Leather Defects: "A Guide to their Microscopy"*, New Zealand Leather and Shoe Research Association, Swiftcopy Centre Limited, 1 (1984).
16. V. Addy and R. Garwood, *World leather*, **10**, 6, Oct., 94 (1997).
17. D. Popplewell and A. W. A. Johnson, *JALCA*, **74**, 149 (1979).
18. R. Tame, *World leather*, **8**, 8, Jan., 69 (1996).
19. L. A. Zugno, *JALCA*, **87**, 207 (1992).
20. R. P. Daniels, *World leather*, **8**, 7, Nov., 54 (1995).
21. T. H. Weslager, *JALCA*, **85**, 72 (1990).
22. S. L. Jay, Jr., *JALCA*, **86**, 353 (1991).