

REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

Leather and Footwear Journal

September / Septembrie 2010
Volume / Volumul 10
Issue / Ediția 3

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE
INCDTP - DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE



AIMS AND SCOPE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE is aimed at presenting current science and technology developments and initiatives in Romania and South Eastern Europe region. The Journal publishes original research papers of experimental and theoretical nature, followed by scientific, technical, economic and statistic information, reviews of local and foreign conferences, congresses, symposia, with the purpose of stimulating the dissemination of research results.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE focuses particular attention on the key areas of new systems and technologies applied in leather, footwear and rubber goods sectors; biomaterials, collagen-based medical devices, biochemistry of collagen; environment; innovation; leather and parchment cultural heritage; management and marketing, quality assurance; applications of IT field in these sectors, and other related fields.

JOURNAL SPONSORSHIP

Edited with the sponsorship from the Ministry of Education, Research and Innovation of Romania, National Authority for Scientific Research. We are pleased to acknowledge support from the following: The Confederation of National Associations of Tanners and Dressers of the European Community – COTANCE, Belgium; Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR, Romania; Light Industry Owner's Federation – FEPAIUS, Romania.

COPYRIGHT

INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe.

ABSTRACTING AND INDEXING

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE is acknowledged in Romania by the National University Research Council (CNCSIS) in Category B+, and is indexed in Chemical Abstracts Service (CAS) Database, USA, CAB Database (CAB International, UK), and in COMPENDEX Elsevier.

SUBSCRIPTIONS

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (Print ISSN 1583-4433) is published 4 times a year, by Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania, Division of The National Research and Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP).

The subscription rates are 35 EURO for companies and 25 EUR for individual subscribers, and the rate for a single issue is 10 EUR. Subscriptions (do not include mailing costs) can be made at the editorial office, to the following address:

INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe, or by order in the following account:

Account holder: INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute; Address of the account holder: 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

Swift bank address: RNCBROBU; Bank: BCR sector 3 (ROMANIAN COMMERCIAL BANK – SECTOR 3); Bank address: 11 Decebal Blvd., Bl. S14, sector 3, Bucharest, Romania.

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute (ICPI), 93, Ion Minulescu Street, Bucharest, sector 3, postal code 031215, Romania, Europe; tel./fax: + 40 21 323 52 80, e-mail: jlfjournal@gmail.com

CERTEX Publishing House – Bucharest, 16 Lucrețiu Pătrășcanu str., sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

SCOP ȘI OBIECTIVE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE are ca scop prezentarea celor mai actuale contribuții și inițiative în știință și tehnologie din România și Europa de Sud-Est. Revista publică lucrări de cercetare originale, cu caracter experimental și teoretic, urmate de informații științifice, tehnice, economice și statistice, informații despre conferințe, congrese, simpozioane, cu scopul stimulării diseminării rezultatelor științifice.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE abordează domenii cheie privind noile sisteme și tehnologii aplicate în sectoarele pielărie, încălțăminte și bunuri de consum din cauciuc; biomateriale, dispozitive medicale pe bază de collagen, biochimia collagenului; mediu; inovare; patrimoniu cultural din piele și pergament; management și marketing, asigurarea calității; aplicații IT în aceste sectoare, și alte domenii conexe.

SUPORT ȘI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educației, Cercetării și Inovării din România, Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică. Mulțumim pentru suport Confederației Asociațiilor Naționale ale Tăbăcarilor și Confectionerilor din Comunitatea Europeană – COTANCE, Belgia; Asociației Producătorilor de Piele și Blănă din România, APPBR, România; Federației Patronale a Textilelor, Confecțiilor și Pielăriei – FEPAIUS, România.

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE
Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poștal 031215, sector 3, București.

INDEXARE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE este recunoscută în România de către Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior (CNCSIS), în Categoria B+, și este indexată în baze de date internaționale: Chemical Abstracts Service (CAS) Database, SUA, CAB Database (CAB International, UK) și COMPENDEX Elsevier.

ABONAMENTE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (ISSN 1583-4433) apare trimestrial, fiind publicată de către Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare Pentru Textile și Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie - Încălțăminte (ICPI) București, România.

Costul unui abonament este de 150 lei pentru societăți comerciale, 100 lei pentru persoane fizice, iar prețul unui singur număr este de 40 lei.

Abonamentele (nu includ cheltuieli de expediție) se pot încheia la redacție, pe adresa:

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poștal 031215, sector 3, București, sau prin ordin de plată în următorul cont:

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte
CUI 9342821

Cod IBAN: RO36 RNCB 0074029208380001 - BCR sector 3, București, România.

CORRESPONDENȚĂ

Editor Șef – Dr. Viorica Deselnicu

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie - Încălțăminte, Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poștal 031215, sector 3, București, Tel./fax: + 40 21 323 52 80, e-mail: jlfjournal@gmail.com

Editura CERTEX – București, Str. Lucrețiu Pătrășcanu nr. 16, sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

EDITOR IN CHIEF**Dr. Viorica DESELCU**
Scientific SecretaryINCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITOR****Dr. Luminita ALBU**
DirectorINCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITORIAL ASSISTANT****Dr. Dana Corina DESELCU**INCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITORIAL ADVISORY BOARD****Prof. Dr. Altan AFSAR**Ege University Faculty of Engineering
Leather Engineering Department
35100, Bornova, Izmir, Turkey
Tel: + 90 232-3884000/2644
Fax: +90 232 342 53 76
e-mail: altan.afsar@ege.edu.tr
<http://deri.ege.edu.tr>**Prof. Dr. Viaceslav BARSUKOV**National University of Technology & Design
2, Nemyrovych-Danchenko Str.,
Kiev, Ukraine
Tel./Fax: +380 (44) 290-05-12
e-mail: chemi@mail.vtv.kiev.ua**Assist. Prof. Dr. Mehmet Mete MUTLU**Ege University, Faculty of Engineering
Leather Engineering Department,
35100 Bornova, Izmir, Turkey
Tel.: +90 232 3880110 – 2644
Fax: + 90 232 342 53 76
e-mail: mete.mutlu@ege.edu.tr**Prof. John SWIGER**Our Lady of the Lake University,
San Antonio, Texas, USA
411 SW 24th Street, San Antonio, TX 78207
Tel.: 210-434-6711 (local); Fax: 210-431-4036
e-mail: jaswiger@lake.ollusa.edu
<http://www.ollusa.edu/>**Prof. Dr. Margareta FLORESCU**The Bucharest Academy of Economic Studies
6 Piata Romana, 010374,
Bucharest, Romania
Tel.: +4021.319.19.00; + 40 21 319 1901
Fax: +40 21 319 1899
e-mail: icefaceus@yahoo.com**Lecturer Dr. Zenovia MOLDOVAN**University of Bucharest
90-92 Șos. Panduri, 050663, sector 5,
Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 4103178/125
e-mail: z_moldovan@yahoo.com**Prof. Dr. Wuyong CHEN**National Engineering Laboratory for Clean Technology of
Leather Manufacture,
Sichuan University, Chengdu 610065,
Sichuan, P. R. China
Tel: +86-(0)28-85404462; +86-28-85405840
Fax: +86-28-85405237
e-mail: wuyong.chen@163.com**Prof. Dr. Aurelia MEGHEA**University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel.: +40 021 212 99 52
e-mail: a_meghea@chim.upb.ro**Lecturer Dr. Sergiu Stelian MAIER**"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iași, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: smaier@ch.tuiasi.ro**Eng. Mariana VOICU**Ministry of Economy, Trade and Business Environment
152 Calea Victoriei, sector 1, 010096,
Bucharest, Romania
Tel. +4021/2025158; Fax: +4021/2025159
e-mail: Mariana_Voicu@minind.ro**Dipl. Eng. Dorel ACSINTE**S.C. PIELOREX S.A. - Director
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018
e-mail: pielorexsa@yahoo.com
Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR –
President
93 Ion Minulescu Str., sector 3, 031215, Bucharest,
Romania
Tel./Fax: +4021.323.52.80
e-mail: appb.ro@gmail.com**Dana GURAU**INCDTP – Division: Leather and Footwear Research
Institute
93, Ion Minulescu st., sector 3, 021315,
Bucharest, Romania
Tel./Fax: +40 021 323 5280
e-mail: icpi@icpi.ro

CONTENTS**CUPRINS****SOMMAIRE**

Behzat Oral BITLISLI, Huseyin Ata KARAVANA, Bahri BASARAN, Nuray Olcay ISIK	The effects of different tanning agents on some properties of medical sheepskins	Efectele diversilor agenți de tăbăcire asupra unor proprietăți ale pieilor de ovine pentru uz medical	Les effets de différents agents de tannage sur certaines propriétés des peaux médicales de moutons	3
Stelian Sergiu MAIER, Viorica DESELCU, Vasilica MAIER, Olga NICULESCU	The influence of some technological parameters on the pickling of sheepskins using dicarboxylic acids	Influența unor parametri tehnologici asupra piclării pieilor de ovine cu acizi dicarboxilici	L'influence des paramètres technologiques sur le décapage des peaux de moutons avec des acides dicarboxyliques	13
Florentina HARNAGEA, Marta Catalina HARNAGEA	Diversification of footwear through development of the shoe uppers	Diversificarea produselor de încălțăminte prin detalierea desenului de bază al fețelor	Diversification des chaussures par le détail du dessin des tiges	25
Madalina Georgiana ALBU, Anton FICAI, Adriana LUNGU	Preparation and characterization of collagen matrices obtained at different freezing temperatures	Prepararea și caracterizarea matricilor de collagen obținute la diferite temperaturi de înghețare	Préparation et caractérisation de matrices de collagène obtenues à des températures de congélation différentes	39
Maria Daniela STELESCU	Characteristics of silicone rubber blends	Caracteristicile unor amestecuri de cauciuc siliconic	Caractéristiques des mélanges de caoutchouc de silicone	51
Maria FICAI, Ana STAN, Adriana STEFAN, Mihai GEORGESCU, Mihaela VILSAN	Influence of various types of reinforcing agents on polymer structures based on butadiene-co-acrylonitrile rubber	Influența diverselor tipuri de agenți de ranforsare asupra structurilor polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic	L'influence de différents types d'agents de renforcer sur les structures polymériques à base de caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile	59
	European Research Area	Spațiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	67
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	69
	National and International Events	Evenimente interne și internaționale	Événements nationaux et internationaux	70
	Editorial news	Apariții editoriale	Nouvelles éditoriales	74
	Patents	Brevete de invenție	Brevets d'invention	75
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	76

THE EFFECTS OF DIFFERENT TANNING AGENTS ON SOME PROPERTIES OF MEDICAL SHEEPSKINS

EFECTELE DIVERȘILOR AGENȚI DE TĂBĂCIRE ASUPRA UNOR PROPRIETĂȚI ALE PIEILOR DE OVINE PENTRU UZ MEDICAL

Behzat Oral BITLISLI*, Huseyin Ata KARAVANA, Bahri BASARAN, Nuray Olcay ISIK

Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey,

e-mail: oral.bitlisli@ege.edu.tr

THE EFFECTS OF DIFFERENT TANNING AGENTS ON SOME PROPERTIES OF MEDICAL SHEEPSKINS

ABSTRACT. In this research washing and perspiration fastnesses of medical sheepskins produced with different combinations of aluminium triformate, basic chromium sulphate, polyaldehyde, synthetic and vegetal tanning agents were investigated. It was found that differences of the softness values between the process recipes were statistically significant ($P < 0.05$). It was determined that softness characteristics of leathers after washing and perspiration treatment had improved depending on usage rate of chromium and polyaldehyde. It was also detected that lighter leathers could be produced by using more chromium and area loss of leathers after washing and perspiration treatment was minimum level by increasing usage rate of polyaldehyde. Differences of the colour coordinate values between the procedures were found statistically significant ($P < 0.05$). It was determined that colour characteristics of leathers changed depending on tanning agents and leathers are lighter when the ratio of aluminium increases.

KEY WORDS: medical sheepskin, perspiration fastness, washing fastness.

EFECTELE DIVERȘILOR AGENȚI DE TĂBĂCIRE ASUPRA UNOR PROPRIETĂȚI ALE PIEILOR DE OVINE PENTRU UZ MEDICAL

REZUMAT. În această lucrare s-a investigat rezistența la spălare și la transpirație a pieilor ovine pentru uz medical prelucrate utilizând diverse combinații de triformiat de aluminiu, sulfat bazic de crom, polialdehide, agenți de tăbăcire sintetici și vegetali. S-a constatat că diferențele între rețetele de prelucrare în ceea ce privește valorile moliciunii au fost semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). S-a constatat că moliciunea pieilor după spălare și tratament pentru transpirație s-a îmbunătățit în funcție de cantitatea de crom și polialdehide folosită. De asemenea, s-a observat că piei mai ușoare pot fi produse utilizând o cantitate mai mare de crom, iar pierderea în suprafață a pieilor după spălare și tratament pentru transpirație a fost minimă atunci când s-a crescut cantitatea de polialdehide. Diferențele între proceduri în ceea ce privește coordonatele de culoare au fost semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). Caracteristicile de culoare ale pieilor s-au modificat în funcție de agenții de tăbăcire, iar pieile au avut o culoare mai deschisă când s-a mărit cantitatea de aluminiu.

CUVINTE CHEIE: piei ovine medicale, rezistența la transpirație, rezistența la spălare.

LES EFFETS DE DIFFÉRENTS AGENTS DE TANNAGE SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS DES PEaux MÉDICALES DE MOUTONS

RÉSUMÉ. Dans cet article on a étudié la résistance au lavage et à la transpiration des peaux médicales de moutons traités en utilisant diverses combinaisons de triformiate d'aluminium, sulfate de base de chrome, polyaldéhydes, agents de tannage de synthèse et végétaux. On a constaté que les différences de prescriptions de traitement en matière de valeurs de souplesse étaient statistiquement significatives ($P < 0,05$). On a constaté que la souplesse de la peau après le lavage et le traitement pour la transpiration est améliorée selon la quantité de chrome et de polyaldéhydes utilisée. On a également noté que des peaux légères peuvent être produites en utilisant une plus grande quantité de chrome, et la réduction de la surface des peaux après le lavage et le traitement pour la transpiration est minime quand on a augmenté la quantité de polyaldéhydes. Les différences entre les procédures en ce qui concerne les coordonnées de couleur étaient statistiquement significatives ($P < 0,05$). Les caractéristiques de la couleur des peaux ont changé en fonction des agents de tannage, et les peaux ont eu une couleur plus claire quand on a augmenté la quantité d'aluminium.

MOTS CLÉS: peaux médicales de moutons, résistance à la transpiration, résistance au lavage.

INTRODUCTION

Bedsore resulting from the pressure and friction onto the bone spur regions have occurred in bedridden patients who are unable to leave the bed for different reasons. Pressure sores are serious complications seen especially on bedridden patients. Unless given the necessary attention, these sores can be easily infected [1, 2].

Treatment of these bedsore is very costly for patients [3]. Prevention of pressure sores is easier and also more economic than treatment. A lot of bed and

INTRODUCERE

Escarele rezultate din presiunea și fricțiunea din regiunea pîntenului osos au apărut la pacienții imobilizați la pat din diverse motive. Escarele de decubit sunt complicații serioase întâlnite mai ales la pacienții imobilizați la pat. În cazul în care nu li se acordă atenția necesară, aceste răni se pot infecta ușor [1, 2].

Tratamentul acestor escare este foarte costisitor pentru pacienți [3]. Prevenirea escarelor este mai simplă și, de asemenea, mai economică decât tratamentul. S-au dezvoltat multe mostre de pânze

* Correspondence to: Behzat Oral BITLISLI, Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey, e-mail: oral.bitlisli@ege.edu.tr

ticking samples have been developed to distribute strength at the juts of bones and spread strength to as far as wide an area. They can be used for gel pillows, porous cushions and sheepskins to prevent pressure sores [4].

Beside the reduction of the pressure and friction of the bone prominence regions of bedridden patients, aerating of this region in contact with the bed is also very important. According to clinical tests done at Roy Melbourne Hospital in 1993, it has been reported that the bedsores of the patients laid on the medical sheepskins are 58% fewer than those of patients laid on linen sheets [5].

Moisture arisen from urine, faeces and sweat, with the effect of pressure and temperature increases the risk of bed sore formation in bedridden patients [6]. Therefore, these materials must be replaced and cleaned often. For this reason, these materials should have high perspiration and urine fastness properties and should be washable [7].

There are attempts to cover the deficiency in this field mainly by some double-face leathers and decorative sheepskins in many countries. This kind of products could not show enough performance and their lifetime is not so long because of the insufficient washing, perspiration and urine fastness. The effect of different tanning agents, used in medical sheepskin production, on the washing and perspiration fastness was investigated in our study. Moreover, some suggestions have been made concerning the production recipes and properties of these specific leathers.

MATERIALS AND METHODS

Material

In this research, twenty-four wet salted lamb skins originating from France were used as material.

Method

Processing of Leathers

In the conversion stage of the skins into the leather, different tanning agents were used in combination as seen in Tables 1, 2 and 3.

pentru saltele care să distribuie forța la proeminențele oaselor și să o răspândească pe o zonă cât mai mare. Acestea pot fi folosite pentru perne cu gel, perne cu textură poroasă și piei ovine pentru a preveni escarele [4].

În afară de reducerea presiunii și a fricțiunii în zonele cu oase proeminente la pacienții imobilizați la pat, aerisirea acestei regiuni în contact cu patul este, de asemenea, foarte importantă. Potrivit testelor clinice efectuate la Spitalul Roy Melbourne în 1993, a fost raportat că escarele la pacienții întinși pe piei ovine medicale sunt cu 58% mai puține decât la pacienții întinși pe lenjerie de pânză [5].

Umiditatea cauzată de urină, fecale și sudoare, cu efectul presiunii și a temperaturii, crește riscul de formare a escarelor la pacienții imobilizați la pat [6]. Prin urmare, aceste materiale trebuie să fie înlocuite și curățate foarte des. Din acest motiv, aceste materiale ar trebui să aibă proprietăți foarte bune de rezistență la transpirație și urină și trebuie să fie lavabile [7].

În multe țări se încearcă să se compenseze deficiența în acest domeniu în principal prin utilizarea unor piei cu față dublă și piei ovine decorative. Acest tip de produse nu sunt destul de performante, iar durata lor de viață nu este atât de lungă din cauza rezistenței insuficiente la spălat, transpirație și urină. În acest studiu s-a investigat efectul diversilor agenți de tăbăcire utilizați în producția de piei ovine pentru uz medical asupra rezistenței la spălare și transpirație. Mai mult, s-au adus unele sugestii în ceea ce privește rețetele de producție și proprietățile specifice acestor piei.

MATERIALE ȘI METODE

Material

În această cercetare s-au utilizat douăzeci și patru piei de miel sărate umed din Franța.

Metodă

Prelucrarea pieilor

În etapa de prelucrare a pieilor s-au utilizat diverși agenți de tăbăcire în combinație, prezentați în Tabelele 1, 2 și 3.

Table 1: First process recipe
Tabelul 1: Prima rețetă de prelucrare

Process <i>Proces</i>	Chemicals <i>Substanțe chimice</i>	°C	g/l	Time (min.) <i>Timp (min.)</i>	Remarks <i>Observații</i>
Pickle <i>Piclare</i>	Water <i>Apă</i>	30	1:20		
	NaCl		60	10	
	Formic acid <i>Acid formic</i>		8	60	(1:5)
	Special sulphited triglyceride, combined with emulsifiers <i>Trigliceride speciale sulfitate, combinate cu emulgatori</i>		3	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 2.3
	Drain <i>Scurgere</i>				
Tanning <i>Tăbăcire</i>	Water <i>Apă</i>	35	1:20		
	NaCl		30	10	
	Fatty alcohol sulphate and emulsifiers <i>Alcool sulfat gras și emulgatori</i>		0.5	10	pH:3.6
	Synthetic oils with special emulsifiers <i>Uleiuri sintetice cu emulgatori speciali</i>		4	60	
	Reactive polyaldehyde <i>Polialdehyde reactive</i>		6	60	
	Synthetic oils with special emulsifiers <i>Uleiuri sintetice cu emulgatori speciali</i>		6	30	
	Phenol condensation tanning agent <i>Agent de tăbăcire pe bază de fenoli condensati</i>		8	60	
	Mimosa		10	60	
	Sodium bicarbonate <i>Bicarbonat de sodiu</i>		X	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 4.9
	Drain <i>Scurgere</i>				
	Horse up over night <i>Întins pe suport peste noapte</i>				
	Water <i>Apă</i>		1:20		
	Oxalic acid <i>Acid oxalic</i>		0.1	10	
	Utanit 413		0.5	30	
	Synthetic oils with special emulsifiers <i>Uleiuri sintetice cu emulgatori speciali</i>		4		
	Combination of anionic, highly effective softeners <i>Combinație de agenți anionici foarte eficienți pentru moliciune</i>		10	60	
	Reactive polyaldehyde <i>Polialdehyde reactive</i>		4	30	

Table 2: Second process recipe
Tabelul 2: A doua rețetă de prelucrare

Process <i>Proces</i>	Chemicals <i>Substanțe chimice</i>	°C	g/l	Time (min.) <i>Timp (min.)</i>	Remarks <i>Observații</i>
Pickle <i>Piclare</i>	Water <i>Apă</i>	35	1:20		
	NaCl		60	30	
	Formic acid <i>Acid formic</i>		8	90	(1:5)
	Special sulphited triglyceride, combined with emulsifiers <i>Trigliceride speciale sulfitate, combinate cu emulgatori</i>		3	60	pH: 2.6
	Aluminium triformate <i>Triformiat de aluminiu</i>		1	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 2.8
	Drain <i>Scurgere</i>				
Tanning <i>Tăbăcire</i>	Water <i>Apă</i>	35	1:20		
	NaCl		30	10	
	Chrome tanning agent <i>Agent de tăbăcire cu crom</i>		1.5	60	pH:3.2
	Reactive polyaldehyde <i>Polialdehyde reactive</i>		8	60	
	Synthetic oils with special emulsifiers <i>Uleiuri sintetice cu emulgatori speciali</i>		5	180	
	Basification agent <i>Agent de bazificare</i>		0.6	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 4.5

Table 3: Third process recipe
Tabelul 3: A treia rețetă de prelucrare

Process <i>Proces</i>	Chemicals <i>Substanțe chimice</i>	°C	g/l	Time (min.) <i>Timp (min.)</i>	Remarks <i>Observații</i>
Pickle <i>Piclare</i>	Water <i>Apă</i>	35	1:20		
	NaCl		60	30	
	Formic Acid <i>Acid formic</i>		8	90	(1:5)
	Special sulphited triglyceride, combined with emulsifiers <i>Trigliceride speciale sulfitate, combinate cu emulgatori</i>		3	60	pH: 2.6
	Aluminium triformate <i>Triformiat de aluminiu</i>		3	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 2.8
	Drain <i>Scurgere</i>				
Tanning <i>Tăbăcire</i>	Water <i>Apă</i>	35	1:20		
	NaCl		30	10	
	Reactive polyaldehyde <i>Polialdehyde reactive</i>		8	60	pH:3.2
	Synthetic oils with special emulsifiers <i>Uleiuri sintetice cu emulgatori speciali</i>		5		
	Phenol condensation tanning agent <i>Agent de tăbăcire pe bază de fenoli condensați</i>		5	180	pH: 3.5
	Basification agent <i>Agent de bazificare</i>		0.6	Overnight <i>Lăsat peste noapte</i>	pH: 4.6

Determination of Some Physical and Fastness Properties of Leathers

Softness, area, weight and colour determination tests were carried out on the leather samples produced by using three different process recipes. Then, washing [8] and perspiration [9] fastness tests of these leathers were examined and the changes in the physical properties like softness, area, weight and colour were determined.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Table 4, softness values' differences between the recipes were found statistically significant ($P < 0.05$). It was determined that the differences between the softness values obtained from before washing, after first and second washing fastness tests of the leathers processed according to first process recipe were found statistically significant ($P < 0.05$). After the perspiration fastness test, a decrease in the softness value was determined. It was detected that there was an increase in softness values obtained from before washing and after first washing fastness test of the leathers tanned by second process recipe. After the perspiration fastness test, an increase in the softness value was determined and the differences between the softness values were found statistically significant ($P < 0.05$). Softness values of the leathers processed with third process recipe decreased with the first washing fastness in accordance with the other recipes. The difference between the values was found statistically significant ($P < 0.05$). After the perspiration fastness test, a decrease in the softness value was determined.

Determinarea unor proprietăți fizice și de rezistență ale pieilor

S-au efectuat teste pentru determinarea moliciunii, a suprafeței, a greutateii și a culorii probelor de piele obținute utilizând trei rețete diferite de prelucrare. Apoi s-au efectuat teste pentru determinarea rezistenței la spălare [8] și transpirație [9] a acestor piei și s-au determinat schimbările în proprietățile fizice cum ar fi moliciunea, suprafața, greutatea și culoarea.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Așa cum reiese din Tabelul 4, s-a constatat că diferențele între valorile moliciunii la rețete sunt semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). S-a stabilit că diferențele dintre valorile moliciunii obținute la testele de rezistență înainte de spălare, după prima spălare și după a doua spălare la pieile prelucrate conform primei rețete sunt semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). După testul de rezistență la transpirație, s-a constatat o scădere a valorii moliciunii. S-a detectat o creștere a valorilor moliciunii obținute la testele de rezistență înainte de spălare și după prima spălare la pieile tăbăcite conform celei de-a doua rețete. După testul de rezistență la transpirație, s-a constatat o creștere a valorii moliciunii și diferențele dintre valorile moliciunii au fost găsite semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). Valorile moliciunii pieilor prelucrate conform celei de-a treia rețete au scăzut o dată cu rezistența la prima spălare, în conformitate cu celelalte rețete. S-a constatat că diferența dintre valori este semnificativă din punct de vedere statistic ($P < 0,05$). După testul de rezistență la transpirație, s-a constatat o scădere a valorii moliciunii.

Table 4: Softness Values
Tabelul 4: Valorile moliciunii

	Softness/Moliciune					
	Before Washing <i>Înainte de spălare</i>	First Washing <i>Prima spălare</i>	Second Washing <i>A doua spălare</i>	Third Washing <i>A treia spălare</i>	Before Perspiration <i>Înainte de tratamentul pentru transpirație</i>	After Perspiration <i>După tratamentul pentru transpirație</i>
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	3.55±0.05 ^{c,A}	2.87±0.07 ^{b,C}	3.26±0.09 ^{b,B}	3.25±0.09 ^{b,B}	3.46±0.05 ^{c,A}	2.25±0.06 ^{b,B}
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	4.28±0.05 ^{a,C}	4.87±0.07 ^{a,B}	5.07±0.09 ^{a,A,B}	5.08±0.09 ^{a,A}	4.18±0.05 ^{a,B}	4.70±0.06 ^{a,A}
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	3.61±0.05 ^{b,A}	2.84±0.07 ^{b,B}	2.81±0.09 ^{c,B}	2.76±0.09 ^{c,B}	3.62±0.05 ^{b,A}	1.46±0.06 ^{c,B}

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

^{A, B, C, D} separately for washing and perspiration values in the same row with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{A, B, C, D} separat, valorile testelor la spălare și transpirație în același rând cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

The difference of the area values, obtained from after first and second washing fastness test between the recipes were found statistically significant ($P < 0.05$) only in third recipe (Table 5). Differences between the recipes in third washing fastness test were significant ($P < 0.05$). Similarly, differences of the area values between the recipes after perspiration fastness were also found statistically significant ($P < 0.05$).

S-a constatat că diferența între rețete la valorile suprafeței, obținută la testul de rezistență după prima și a doua spălare, este semnificativă din punct de vedere statistic ($P < 0,05$) doar la a treia rețetă (Tabelul 5). Diferențele între rețete după testul de rezistență la a treia spălare au fost considerabile ($P < 0,05$). În mod similar, s-a constatat că diferențele între rețete la valorile suprafeței după rezistența la transpirație sunt, de asemenea, semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$).

Table 5: Area Values
Tabelul 5: Valorile suprafeței

	Area (mm ²)/Suprafață (mm ²)					
	Before Washing <i>Înainte de spălare</i>	First Washing <i>Prima spălare</i>	Second Washing <i>A doua spălare</i>	Third Washing <i>A treia spălare</i>	Before Perspiration <i>Înainte de tratamentul pentru transpirație</i>	After Perspiration <i>După tratamentul pentru transpirație</i>
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	100,00±0.01 ^A	85.84±1.20 ^{a,B}	85.24±1.27 ^{a,B}	85.18±1.24 ^{a,B}	100.00±0.01 ^A	80.62±1.51 ^{a,B}
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	100,00±0.01 ^A	84.34±1.20 ^{a,B}	81.53±1.27 ^{a,B}	81.19±1.24 ^{b,B}	100.00±0.01 ^A	73.77±1.51 ^{b,B}
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	100,00±0.01 ^A	76.83±1.20 ^{b,B}	74.28±1.27 ^{b,B}	73.83±1.24 ^{c,B}	100.00±0.01 ^A	59.90±1.51 ^{c,B}

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

^{A, B, C, D} separately for washing and perspiration values in the same row with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{A, B, C, D} separat, valorile testelor la spălare și transpirație în același rând cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

In terms of weight change, the difference between first and third process recipes was found insignificant ($P < 0.05$). The leathers processed by using first and third process recipes was heavier than those processed by using second process recipe (Table 6). Difference of the weight values obtained from after perspiration fastness test of leathers produced by using each process recipes was also insignificant ($P > 0.05$).

În ceea ce privește modificările de greutate, diferența dintre prima și a treia rețetă a fost nesemnificativă ($P < 0,05$). Pieile prelucrate conform primei și celei de-a treia rețete au avut o greutate mai mare decât cele prelucrate utilizând a doua rețetă (Tabelul 6). Diferența între valorile de greutate obținute după testul de rezistență la transpirație la pieile produse conform fiecărei rețete a fost, de asemenea, nesemnificativă ($P > 0,05$).

Table 6: Weight Values
Tabelul 6: Valorile greutății

	Weight (g)/Greutate (g)					
	Before Washing <i>Înainte de spălare</i>	First Washing <i>Prima spălare</i>	Second Washing <i>A doua spălare</i>	Third Washing <i>A treia spălare</i>	Before Perspiration <i>Înainte de tratamentul pentru transpirație</i>	After Perspiration <i>După tratamentul pentru transpirație</i>
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	9.56±0.65 ^a	9.27±0.64 ^a	9.30±0.64 ^a	9.48±0.66 ^a	9.58±0.71	9.11±0.69
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	7.62±0.65 ^b	7.14±0.64 ^b	7.18±0.64 ^b	7.36±0.66 ^b	7.84±0.71	7.35±0.69
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	9.98±0.65 ^a	9.24±0.64 ^a	9.21±0.64 ^a	9.42±0.66 ^a	9.65±0.71	8.72±0.69

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

^{A, B, C, D} separately for washing and perspiration values in the same row with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{A, B, C, D} separat, valorile testelor la spălare și transpirație în același rând cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

Table 7: Colour Coordinates Values
Tabelul 7: Valorile coordonatelor de culoare

	Colour coordinates/Coordonate de culoare					
	Before Washing <i>Înainte de spălare</i>			First Washing <i>Prima spălare</i>		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	65.18±0.23 ^{c,A}	6.88±0.07 ^{a,B}	13.13±0.12 ^{b,B}	56.71±0.28 ^{c,B}	7.02±0.07 ^{a,B}	12.65±0.17 ^{b,C}
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	80.75±0.23 ^{b,A}	2.03±0.07 ^{c,B,C}	8.96±0.12 ^{c,B}	76.89±0.28 ^{b,B}	-2.13±0.07 ^{c,C}	9.44±0.17 ^{c,A}
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	82.63±0.23 ^{a,A}	2.46±0.07 ^{b,C}	17.41±0.12 ^{a,B}	77.80±0.28 ^{a,C}	3.44±0.07 ^{b,A}	18.39±0.17 ^{a,A}

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

^{A, B, C, D} separately for washing and perspiration values in the same row with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{A, B, C, D} separat, valorile testelor la spălare și transpirație în același rând cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

Table 7: Continued
Tabelul 7: Continuare

Colour coordinates/Coordonate de culoare						
	Second Washing <i>A doua spălare</i>			Third washing <i>A treia spălare</i>		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	56.36±0.30 ^{c,B}	7.20±0.07 ^{a,A,B}	12.61±0.17 ^{b,C}	56.85±0.28 ^{c,B}	7.40±0.07 ^{a,A}	13.59±0.17 ^{b,A}
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	75.79±0.30 ^{b,D}	-1.87±0.07 ^{c,B}	9.47±0.17 ^{c,A}	76.39±0.28 ^{b,C}	-1.44±0.07 ^{c,A}	9.14±0.17 ^{c,A,B}
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	77.74±0.30 ^{a,C}	3.27±0.07 ^{b,B}	17.25±0.17 ^{a,B}	78.72±0.28 ^{a,B}	3.20±0.07 ^{b,B}	17.34±0.17 ^{a,B}

	Before Perspiration <i>Înainte de tratamentul pentru transpirație</i>			After Perspiration <i>După tratamentul pentru transpirație</i>		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
First Recipe <i>Prima rețetă</i>	65.49±0.24 ^{c,A}	6.88±0.06 ^{a,A}	13.17±0.13 ^{b,B}	46.41±0.54 ^{c,B}	6.50±0.13 ^{b,B}	14.37±0.23 ^{b,A}
Second Recipe <i>A doua rețetă</i>	80.60±0.24 ^{b,A}	-2.03±0.06 ^{c,B}	9.14±0.13 ^{c,B}	71.60±0.54 ^{a,B}	0.33±0.13 ^{c,A}	11.07±0.23 ^{c,A}
Third Recipe <i>A treia rețetă</i>	82.38±0.24 ^{a,A}	2.49±0.06 ^{b,B}	17.51±0.13 ^{a,B}	56.76±0.54 ^{b,B}	10.05±0.13 ^{a,A}	24.22±0.23 ^{a,A}

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

^{A, B, C, D} separately for washing and perspiration values in the same row with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{A, B, C, D} separat, valorile testelor la spălare și transpirație în același rând cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$).

As seen in Table 7, differences between the recipes were found significant in terms of colour coordinates ($P < 0.05$). Colour changes between before washing and first washing were statistically significant in leathers processed by each recipe ($P < 0.05$). It was determined that changes of the colour coordinates after perspiration fastness test were statistically significant ($P < 0.05$).

După cum reiese din Tabelul 7, diferențele dintre rețete au fost găsite semnificative în ceea ce privește coordonatele de culoare ($P < 0,05$). S-a constatat că modificările de culoare după prima spălare au fost semnificative din punct de vedere statistic la pieile prelucrate conform fiecărei rețete ($P < 0,05$). S-a stabilit că modificările coordonatelor de culoare după testul de rezistență la transpirație au fost semnificative din punct de vedere statistic ($P < 0,05$).

CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

Application areas of leather, which is a natural material, are expanding rapidly. Medical sheepskins are a material that can be used naturally, economically and efficiently to prevent of the pressure sores and to heal the bedsores on bedridden patients especially. But there is limited study on manufacturing of medical sheepskins that have desirable features which cannot be produced.

However, developing new recipes and evaluating leathers produced according to these in terms of human health are required. Particularly, it is very important to take special certificates and to use labels related to this type of leathers indicating that they do not threaten human health and do not cause allergic reactions.

Production of medical and decorative sheepskins with long lifetime and suitable for human health and announcing the advantages of these products in the press and media will contribute to the creation of a new market in the world leather industry.

Acknowledgements

The authors would like to thank Ege University Scientific Research Project Department Directorate for financial support (Project No: 01-MÜH-017).

CONCLUZII ȘI SUGESTII

Domeniile de utilizare a pielii, care este un material natural, se extind rapid. Pieile ovine pentru uz medical reprezintă un material care poate fi folosit în mod natural, economic și eficient pentru a preveni escarele și pentru a vindeca în special pacienții imobilizați la pat. Însă, există un număr limitat de studii asupra fabricației pieilor ovine medicale ale căror caracteristici necesare nu pot fi obținute.

Cu toate acestea, sunt necesare dezvoltarea unor rețete noi și evaluarea pieilor produse conform acestora în ceea ce privește sănătatea umană. Este foarte important să se ia certificate speciale și să se folosească etichete la acest tip de piele care să indice faptul că nu sunt dăunătoare pentru sănătatea umană și că nu există reacții alergice.

Producția pieilor ovine medicale și decorative, cu durată mare de viață și adecvate pentru sănătatea umană și promovarea avantajelor acestor produse în mass-media va contribui la crearea unei piețe noi în industria mondială de pielărie.

Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească Direcției Departamentului de Proiecte de Cercetare Științifică al Universității Ege pentru sprijin financiar (Proiect nr. 01-MÜH-017).

REFERENCES

1. Yücel, A., "Bası Yaraları", *İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Etkinlikleri, Cilt Hastalıkları ve Yara Bakımı Sempozyumu 18-19 Ekim, İstanbul*, **2001**, 131-150.
2. Hoşnüter, M., Kargı, E., Babuçcu, O., Babuçcu, B., Işıkdemir, A., "Geriatrik Yaş Grubunda Bası Yaraları: Korunma, Bakım ve Tedavi Metotları", *MEÜ Tıp Fak Derg*, **2003**, 4(2), 110-115.
3. Oot-Giromini, B.A., "Pressure Ulcer Prevalence, Incidence and Associated Risk Factors in the Community", *Decubitis*, **1993**, 6, 24-32.
4. Akbaş, H., Uysal, A., "Bası Yaralı Olgularda Tedavi ve Yaklaşımlarımız", *Türk Plastik, Rekonstrüktif ve Estetik Cerrahi Dergisi*, **2001**, Cilt 9(2).
5. Down Under Wool, "Prevention & Treatment of Bed Sores", **2010**, Homepage online, available from <http://www.medicalsheepskins.com/bedsores2.htm>, accessed 26.04.2010.
6. Özgenel, Y.G., "21.Yüzyılın Eşiğinde Fetal Cerrahi", *Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, **2004**, 30(1), 53-56.

7. Allman, R.M., Carol, A., Laprade, R.N., "Pressure Sore among Hospitalized Patients", *Ann. Intern. Med.*, **1986**, 105, 337-342.
8. TS EN ISO 15703, "Leather - Tests for Colour Fastness - Colour Fastness to Mild Washing", **2002**, 11.
9. Lange, J., "Qualitätsbeurteilung von leder, lederfehler, lederlagerung und lederpflege", *Bibliothek des Leders Band 10, Umschau Verlag*, Frankfurt am Main Germany, **1982**, 144.

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PICKLING OF SHEEPSKINS USING DICARBOXYLIC ACIDS

INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA PICLĂRII PIEILOR OVINE FOLOSIND ACIZI DICARBOXILICI

Stelian Sergiu MAIER^{1*}, Viorica DESELCU², Vasilica MAIER¹, Olga NICULESCU²

¹"Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iași, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro

²National R&D Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu str., 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PICKLING OF SHEEPSKINS USING DICARBOXYLIC ACIDS

ABSTRACT. The paper presents a study on the ability of a mixture of dicarboxylic acids to induce pickling effects on sheepskins. The mixture comprising 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid may decrease the shrinkage temperature of the dermis with 20 to 25C (from approximately 61C to about 37C), when 2 to 4 g/L are used. Based on polynomial models developed starting from a complete factorial experiment 2³, the influential factors are discussed, and the correlations between factors are highlighted.

KEY WORDS: sheep pelts, pickling, dicarboxylic acids.

INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA PICLĂRII PIEILOR DE OVINE FOLOSIND ACIZI DICARBOXILICI

REZUMAT. Lucrarea prezintă un studiu asupra capacității unui amestec de acizi dicarboxilici de a induce efecte de piclare asupra pieilor ovine. Amestecul compus din 60% acid glutaric, 20% acid adipic și 20% acid succinic poate reduce temperatura de contracție a dermei cu 20-25C (de la aproximativ 61C până la 37C), când se folosesc 2-4 g/L. Pe baza modelelor polinomiale dezvoltate plecând de la un experiment factorial complet 2³, se pun în discuție factorii de influență, și se evidențiază corelațiile dintre factori.

CUVINTE CHEIE: blănuri de ovine, piclare, acizi dicarboxilici.

L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES TECHNOLOGIQUES SUR LE DÉCAPAGE DES PEAUX DE MOUTONS AVEC DES ACIDES DICARBOXYLIQUES

RÉSUMÉ. L'article présente une étude sur la capacité d'un mélange d'acides dicarboxyliques à induire des effets de décapage sur les peaux de moutons. Le mélange composé d'acide glutarique 60%, d'acide adipique 20% et d'acide succinique 20% peut réduire la température de rétrécissement du derme avec 20-25C (d'environ 61C à 37C), lors de l'utilisation de 2-4 g/L. Sur la base des modèles polynomiaux développés à partir d'une expérience factorielle complète 2³, on discute des facteurs d'influence, et on met en évidence les corrélations entre les facteurs.

MOTS CLÉS: fourrure de moutons, décapage, acides dicarboxyliques.

INTRODUCTION

In classical fur processing technologies, pickling accomplishes two distinctive functions: (i) dermal tissue "breaking-up", by eliminating acid soluble components and by a moderate hydrolysis of scleroproteins, and (ii) regulation of the sign and the level of the superficial charge of collagenous fibres, in order to prepare them for the reaction with cationic chrome III complex salts. Through the first cited function, fur pickling replaces the effects of liming, which cannot be applied on pelts. The second function assures the proper difference between the float pH and the isoelectric pH of the dermal collagen, in order to disfavour the reaction with chromium salts in the first stages of tanning, favouring the diffusion of those salts

INTRODUCERE

În cadrul tehnologiilor clasice de prelucrare a blănurilor, operația de piclare îndeplinește două funcții distincte: (i) „afânarea” țesutului dermic, prin eliminarea componentelor solubile în acid și printr-o hidroliză moderată a scleroproteinelor și (ii) reglementarea semnului și a nivelului de încărcare superficială a fibrelor de collagen, pentru a le pregăti pentru reacția cu săruri complexe cationice de crom III. Prin intermediul primei funcții, piclarea blănii înlocuiește efectele cenușării, care nu poate fi aplicată la blănuri. A doua funcție asigură diferența corespunzătoare între pH-ul flotei și pH-ul izoelectric al collagenului dermic, în scopul de a defavoriza reacția cu săruri de crom în primele etape ale tăbăcirii, favorizând difuzarea acestor săruri în interiorul dermei.

* Correspondence to: Stelian Sergiu MAIER, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iași, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro

inside the dermis.

Usually, for fur pickling, low molecular organic acids are used. One of their drawbacks is related to their slow and limited breaking-up action, based especially on the hydrolytic effect. Regarding the superficial charge regulating function, the low molecular organic acids are appropriate to install a significant polycationic state of collagen fibres.

Due to the mentioned drawback, low molecular organic acids do not assure an advanced "cleaning-up" of the dermis, on the contrary, they tend to precipitate noncollagenous proteins inside the dermis. As a consequence, furs with heavy weight, with stiff and incomplete tanned dermis are obtained. To prevent these negative effects, a stronger hydrolytic action must be induced, either by a prolonged pickling duration, or by an important addition of strong inorganic acids. In these conditions, the risks of hair or wool loosening and of dermis strength decay are difficult to avoid.

A significant improvement of the dermal tissue breaking-up may be obtained if, during the pickling, a mild lyotropic swelling is induced. In this respect, acetic acid may be used, but the effective concentration needed to install lyotropic effect must be very low, situated under the active concentration to accomplish the second function of pickling. An advantageous compromise may be achieved by using dicarboxylic acids having low and medium molecular weight. These acids are strong enough to act as pickling agents and are lyotropic actives at higher concentrations.

The aim of the present paper is to establish a mathematical model of the fur pickling action of a mixture of $C_4 - C_6$ dicarboxylic acids. Based on the derived model, the interpretation of the influential factors on pickling will be provided in practical terms.

MATERIALS AND METHODS

All the experiments have been done on 40 50 dm² Drysdale sheep raw skins, cured by wet-salting, pre-processed following classical treatments before pickling. Before the pickling tests, the skins were drained by centrifugation and then sheared at 30 mm wool length.

De obicei, la piclarea blănii se utilizează acizi organici cu masă moleculară mică. Unul dintre neajunsurile acestora este legat de acțiunea lor de afânare lentă și limitată, în special datorită efectului de hidroliză. În ceea ce privește funcția de ajustare a încărcării superficiale, acizii organici cu masă moleculară mică sunt potriviți pentru a induce o stare policationică semnificativă a fibrelor de collagen.

Din cauza dezavantajului menționat, acizii organici cu masă moleculară mică nu asigură o „curățare” avansată a dermei, ci dimpotrivă, au tendința de a precipita proteinele necolagenice din interiorul dermei. Ca o consecință, se obțin blănuri cu greutate mare, cu dermă rigidă și incomplet tăbăcită. Pentru a preveni aceste efecte negative, trebuie indusă o acțiune hidrolitică mai puternică, fie printr-o durată prelungită a piclării, fie printr-un adaos important de acizi anorganici puternici. În aceste condiții, riscurile desprinderii părului sau a lânii și diminuarea puterii dermei sunt greu de evitat.

O îmbunătățire semnificativă a afânării țesuturilor dermice poate fi obținută dacă în timpul piclării se induce un efect ușor de umflare liotropică. În acest sens, se poate folosi acidul acetic, dar concentrația efectivă necesară pentru a instala efectul liotropic trebuie să fie foarte mică, situată sub concentrația activă pentru a realiza a doua funcție a piclării. Se poate obține un compromis avantajos utilizând acizii dicarboxilici cu masă moleculară mică și medie. Acești acizi sunt suficient de puternici pentru a acționa ca agenți de piclare și sunt liotropici activi la concentrații mai mari.

Scopul lucrării de față este de a stabili un model matematic al acțiunii de piclare a blănii pentru un amestec de acizi dicarboxilici $C_4 - C_6$. Pe baza modelului derivat, se va oferi în termeni practici interpretarea factorilor de influență asupra piclării.

MATERIALE ȘI METODE

Toate experimentele au fost efectuate pe piei crude de ovine Drysdale 40 50 dm², tratate prin sărare umedă, pre-tratate utilizând tratamentele clasice înainte de piclare. Înainte de testele de piclare, pieile au fost stoarse prin centrifugare și apoi tăiate la o lungime a lânii de 30 mm.

The chemicals used were of technical grade. In the pickling float, a pre-solved mixture of 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid was introduced. This composition was found to be optimal for sheepskin processing, in a previous study. By chemical analysis, the ratio of ionized carboxyl groups in the mixture was found to be 70%. The variation of the pH against the concentration of the pre-solved mixture of dicarboxylic acids may be calculated using the mathematical relation (1):

$$\begin{aligned} pH &= -0.041 \times \log(3.214 \times \text{Total acids concentration (g / L)}) \\ pH &= -0.041 \times \log(3.214 \times \text{Concentrația totală de acizi (g / L)}) \end{aligned} \quad (1)$$

The variation of the solubility of the acid mixture in the salt pickling float, versus the float temperature, was found to be given by the mathematical relation (2):

$$\begin{aligned} \text{Solubility (g / L)} &= 4.826 \times \log(1.559 \times \text{Temperature (}^{\circ}\text{C)}) \\ \text{Solubilitate (g / L)} &= 4.826 \times \log(1.559 \times \text{Temperatura (}^{\circ}\text{C)}) \end{aligned} \quad (2)$$

The experiments were performed based on an experimental design of complete factorial type [1], CFE 2³, with the following influential factors as variables:

z_1 – the density of the salt pickling float, in g/mL;
 z_2 – the amount of dicarboxylic acid mixture introduced in the pickling float, in g/L;
 z_3 – the duration of the pickling treatment, in hours.

The experimental measured parameters at the end of each pickling test were:

y_1 – the shrinkage temperature of the pickled dermis, T_c , in C;
 y_2 – the pH of the final pickling float, in abstract units.

The values of the real and encoded variables involved in the experimental design are summarized in Table 1. Table 2 presents the CFE 2³ experimental matrix and the measured response values.

S-au folosit substanțe chimice tehnice. În flota de piclare s-a introdus un amestec de acid glutaric 60%, acid adipic 20% și acid succinic 20% dizolvat în prealabil. Această compoziție s-a dovedit a fi optimă pentru prelucrarea pieilor de ovine într-un studiu anterior. Prin analize chimice, raportul de grupări carboxil ionizate în amestec s-a dovedit a fi de 70%. Variația pH-ului față de concentrația de amestec de acizi dicarboxilici dizolvat în prealabil poate fi calculată utilizând relația matematică (1):

Variația solubilității amestecului de acizi în flota salină, față de temperatura flotei, este dată de relația matematică (2):

Experimentele s-au efectuat pe baza unei proiectări experimentale de tip factorial complet [1], EFC 2³, cu următorii factori de influență ca variabile:

z_1 - densitatea flotei saline de piclare, în g/mL;
 z_2 - cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici introdusă în flota de piclare, în g/L;
 z_3 - durata tratamentului de piclare, în ore.

Parametrii experimentali măsurați la sfârșitul fiecărei încercări de piclare au fost:

y_1 – temperatura de contracție a dermei la finalul piclării, T_c , în C;
 y_2 – pH-ul final al flotei de piclare, în unități abstracte.

Valorile variabilelor reale și codate implicate în proiectarea experimentală sunt prezentate în Tabelul 1. Tabelul 2 prezintă matricea experimentală EFC 2³ și valorile parametrilor măsurați.

Table 1: The real and the coded variables in the experimental design
Tabelul 1: Variabile reale și codate în proiectarea experimentală

No. Nr.crt.	Influential factor, z_i <i>Factor de influență, z_i</i>	Measuring Units <i>Unitate de măsură</i>	Variation range <i>Interval de variație</i>	Encoded values, x_i <i>Valori codate, x_i</i> - 1 + 1	
1.	Pickling salt float density <i>Densitatea flotei saline de piclare</i>	g / mL	1.025 ÷ 1.042	1.025	1.042
2.	Amount of dicarboxylic acids mixture <i>Cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici</i>	g / L	1 ÷ 5	1	5
3.	Duration of pickling <i>Durata piclării</i>	hours <i>ore</i>	18 ÷ 36	18	36

Table 2: The matrix of the CFE 2^3 experimental design
Tabelul 2: Matricea proiectării experimentale EFC 2^3

No. Nr.crt.	Encoded variables <i>Valori codate</i>				Values of the influential factors <i>Valorile factorilor de influență</i>			Measured responses <i>Parametri măsurați</i>	
	x_0	x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3	y_1	y_2
	Factors: <i>Factori:</i>				Density, g / mL	Amount, g / L	Duration, hours	T_c	Final pH
	Measuring units: <i>Unități de măsură:</i>				<i>Densitate, g / mL</i>	<i>Cantitate, g / L</i>	<i>Durată, ore</i>	°C	<i>pH final</i>
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	1.025	1.0	18	39	4.5
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.042	1.0	18	37	4.5
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	1.025	5.0	18	38	3.5
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.042	5.0	18	38	3.6
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	1.025	1.0	36	39	4.3
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.042	1.0	36	47	4.3
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	1.025	5.0	36	29	4.0
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.042	5.0	36	31	4.0

All of the eight experimental runs comprised in the design matrix were performed based on the same technological procedure, described below. In order to control the float temperature and the mixing regime, a Dose VGI 30557 (1200 mm diameter, 500 mm width) stainless steel experimental drum has been used. Only the central parts of the preprocessed sheepskins were used, in order to prevent wool fulling and the legs knotting during the prolonged mixing. The generic recipe and procedure in the pickling runs are stipulated below.

Pickling:

1000 % float, 18 20°C;

40 g/L industrial salt for the initial float density of 1.025 g/mL;

Toate cele opt teste experimentale cuprinse în matricea de proiectare s-au efectuat pe baza aceleiași proceduri tehnologice, descrise mai jos. Pentru a controla temperatura flotei și regimul de amestecare, s-a utilizat ca echipament un butoi din oțel inoxidabil Dose VGI 30557 (1200 mm diametru, 500 mm lățime). S-au utilizat doar părțile centrale ale pieilor ovine pretratate, pentru a preveni împâslirea și înnodarea lânii în timpul amestecării prelungite. Rețeta generică și procedura folosite în testele de piclare sunt prezentate mai jos.

Piclare:

Raport de flotă 1000 %; 18 20°C;

40 g/L sare industrială pentru atingerea densității inițiale a flotei de 1,025 g/mL;

65 g/L sare industrială pentru atingerea

65 g/L industrial salt for the initial float density of 1.042 g/mL;

- the sheepskins are introduced in the thermostated float;

- 60 min. running at 5 rot./min.;

X g / L dicarboxylic acids mixture, pre-solved in hot water;

- the X value is concordant with the z_2 figures in Table 2;

- 60 min. running at 6 rot./min.;

- Y – 1 hours running at 4 rot./min.; the Y value is concordant with z_3 figures in Table 2;

- the pickled sheepskins are drawn out of the float and are drained by centrifugation; seven samples are cut from different pickled skins and the shrinkage temperature is measured; a sample of pickling float is taken and successively filtered through G0, G1 and G3 glass frits, and then the pH of the final float is also measured, instrumentally.

To prevent the overswelling of the pickled skin samples, the shrinkage temperature is determined using a Giuliani IG/TG shrinkage tester, in a solution of 110 g/L NaCl, with an addition of 145 g/L glycerin. Before the T_c measurement, the skin samples must be completely shaved.

In order to prevent any interference, surfactants and lubrication agents have not been added in the pickling float. In this way, only the dicarboxylic acids are influencing the final float pH and the shrinkage temperature of the pickled sheepskins.

The obtained responses values, together with the experimental design matrix, were numerically processed by using MS Excel 2007 software application, based on algorithms described in [2] and [3]. The resulted polynomial models have been statistically tested by using t-Student test, for the coefficients signification level, and by using Fisher test, for the model adequacy. The structure of the adequate models, represented in encoded variables, x_i , are discussed in the next section of the paper. The graphical expressions of the named models are then represented in terms of the natural variables, z_i , in order to become useful for practitioners.

densității inițiale a flotei de 1,042 g/mL;

- Pieile ovine sunt introduse în flota termostată;

- rotire 60 min. la 5 rot./min.;

X g/L amestec de acizi dicarboxilici, dizolvat în prealabil în apă fierbinte;

- Valoarea X este în concordanță cu cifrele z_2 din Tabelul 2;

- rotire 60 min. la 6 rot./min.;

- Y – rotire 1 oră la 4 rot./min.; valoarea Y este în concordanță cu cifrele z_3 din Tabelul 2;

- Se scot pieile de ovine piclate din flotă și se storc prin centrifugare; se taie șapte probe din diferite piei piclate și se măsoară temperatura de contracție; se ia o probă din flota de piclare și se filtrează succesiv prin frite de sticlă G0, G1 și G3, apoi se măsoară instrumental pH-ul final al flotei.

Pentru a preveni umflarea peste măsură a probelor de piele piclată, se determină temperatura de contracție cu ajutorul unui aparat Giuliani IG/TG, într-o soluție de 110 g/L NaCl, cu un adaos de 145 g/L glicerină. Înainte de măsurarea T_c , probele de piele trebuie să fie complet fâltuite.

Pentru a preveni orice interferență, nu s-au adăugat tensioactivii și agenții de ungere în flota de piclare. În acest fel, doar acizii dicarboxilici influențează pH-ul final al flotei și temperatura de contracție a pieilor ovine piclate.

Valorile parametrilor obținuți, împreună cu matricea proiectării experimentale s-au prelucrat numeric utilizând aplicația MS Excel 2007, pe baza algoritmilor descriși în [2] și [3]. Modelele polinomiale rezultate au fost testate statistic, utilizând testul Student, pentru nivelul de semnificație al coeficienților, și testul Fisher, pentru compatibilitatea modelului. Structura modelelor compatibile, reprezentată în variabile codate, x_i , sunt discutate în secțiunea următoare a lucrării. Expresiile grafice ale modelelor sunt apoi reprezentate în funcție de variabile naturale, z_i , pentru a fi utile practicienilor.

RESULTS AND DISCUSSION

The polynomial models associated to the two experimental responses are given in Table 4, in both encoded and natural variables. The mathematical relations used to derive the coefficients of the models in natural variables are presented below.

- The general relations used to transform encoded variables into natural ones are:

$$x_i = \frac{z_i - z_0}{\frac{z_{\max} - z_{\min}}{2}} = \frac{2(z_i - z_0)}{z_{\max} - z_{\min}} = k \cdot z_i - k \cdot z_{0i} \quad (3)$$

$$\text{where: } k = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_i}$$

$$x_i x_j = k_i k_j z_i z_j - k_i k_j z_i z_{0j} - k_i k_j z_{0i} z_j + k_i k_j z_{0i} z_{0j} \quad (4)$$

$$\text{where: } k_i = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_i}, \quad k_j = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_j}$$

- The variables x_i and x_{ij} given by relations (3) and (4) are to be replaced in the polynomial models expressed in encoded variables.

In order to make calculation easier, data from Table 3 may be used.

Modelele polinomiale asociate celor două serii experimentale sunt prezentate în Tabelul 4, în variabile codate și naturale. Relațiile matematice utilizate pentru a deriva parametrii modelelor în variabilele naturale sunt prezentate mai jos.

- Relațiile generale utilizate pentru a transforma variabilele codate în cele naturale sunt:

- Variabilele x_i și x_{ij} date de relațiile (3) și (4) urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codate.

Pentru a efectua mai ușor calculul, pot fi utilizate datele din Tabelul 3.

Table 3: Values of natural variables
Tabelul 3: Valorile variabilelor naturale

Coefficients <i>Parametri</i>	z_1 g / mL	z_2 g / L	z_3 hours <i>ore</i>
$z_{\max}$	1.042	5	36
$z_{\min}$	1.025	1	18
$z_0 = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$	1.033	3	27
$z_{\max} - z_{\min}$	0.017	4	18
$k = \frac{2}{z_{\max} - z_{\min}}$	117.647	0.500	0.111

Table 4: The polynomial models derived for sheepskin pickling using dicarboxylic acids
Tabelul 4: Modelele polinomiale pentru piclarea pieilor de ovine cu acizi dicarboxilici

The models in encoded variables, x_i <i>Modelele în variabile codate, x_i</i>
$y_1 = 37.25 + x_1 - 3.25x_2 - 0.75x_3 - 0.5x_1x_2 + 1.5x_1x_3 - 3.25x_2x_3 - x_1x_2x_3$ $y_2 = 4.09 + 0.01x_1 - 0.31x_2 + 0.06x_3 + 0.01x_1x_2 - 0.01x_1x_3 + 0.16x_2x_3 - 0.01x_1x_2x_3$
The models in natural variable, z_i (in influential factors) <i>Modelele în variabile naturale, z_i (în factori de influență)</i>
$y_1 = 180.63z_1 + 2058.82z_2 + 64.00z_3 - 147.06z_1z_2 - 6.67z_1z_3 - 62.09z_2z_3 - 6.53z_1z_2z_3 - 9206.08$ $y_2 = 110.33 - 3.01z_1 - 102.94z_2 - 2.44z_3 + 2.94z_1z_2 + 0.08z_1z_3 + 2.37z_2z_3 - 0.08z_1z_2z_3$

To ease the interpretation of the influences of the experimental variables on the measured responses, the validated models in natural variables are graphically represented in Figures 1 to 4. The resulted curve families are similar with those expressed in encoded variables and therefore the following discussion of the results may be done based on the simpler polynomial models in encoded variables.

Pentru a ușura interpretarea influențelor variabilelor experimentale asupra parametrilor mășurați, modelele validate în variabile naturale sunt reprezentate grafic în Figurile 1-4. Grupurile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile codate și, prin urmare, discuția rezultatelor ce urmează se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple în variabile codate.

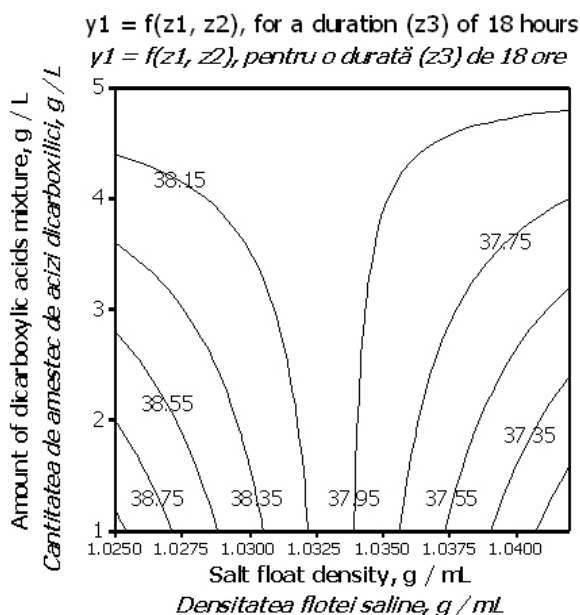


Figure 1. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of float density and of the amount of dicarboxylic acids

Figura 1. Dependența temperaturii de contracție a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile densității flotei și ale cantității de acizi dicarboxilici

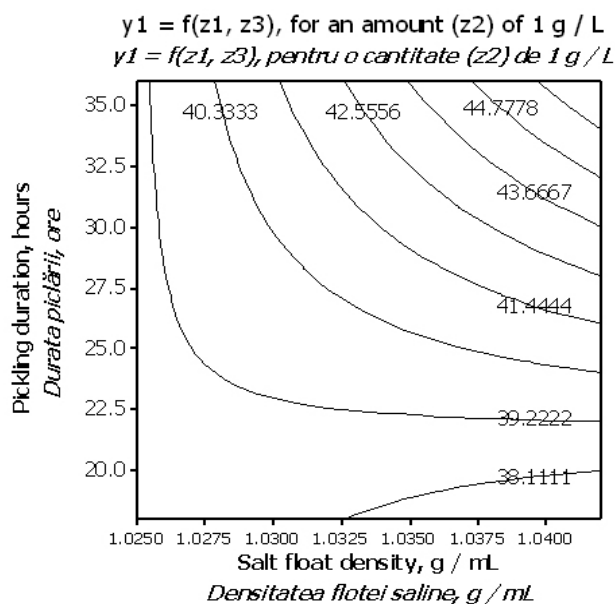


Figure 2. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of float density and of pickling duration

Figura 2. Dependența temperaturii de contracție a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile densității flotei și de durata piclării

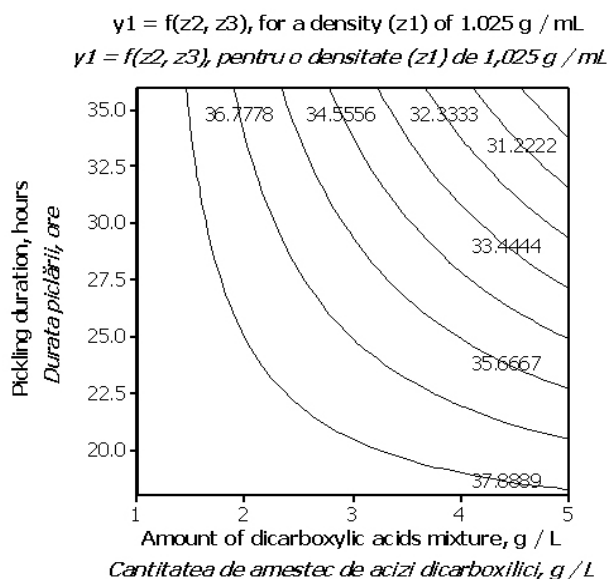


Figure 3. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of the amount of dicarboxylic acids and of pickling duration

Figura 3. Dependența temperaturii de contracție a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile cantității de acizi dicarboxilici și ale duratei piclării

The Attained Values of Shrinkage Temperatures of the Pickled Sheepskins

Shrinkage temperature of the pickled sheepskins dermis may be considered as a rating index for the degree of tissue breaking-up. Lower values indicate an effective elimination of noncollagenous components. Usually, a decrease from 63 to 36°C is accepted, but values below 40°C must be avoided in order to prevent an irreparable hydrolytic attack on collagen fibres. Exaggerated decreases of dermis shrinkage temperature may be avoided by using fatty matters as protective solutions, but in the present study the aim is to highlight the trend and the amplitude of the physical-chemical effects induced by the use of dicarboxylic acid mixture as pickling agent.

Based on the sign and the value of the coefficients in the polynomial model, the effects of using dicarboxylic acids mixture in pickling float may be summarized as follows.

(1) – The most influential factor on the value of shrinkage temperature of the pickled sheepskins is $b_2 = -3.25$. It indicates that by increasing the amount of dicarboxylic acids mixture in the pickling float, the

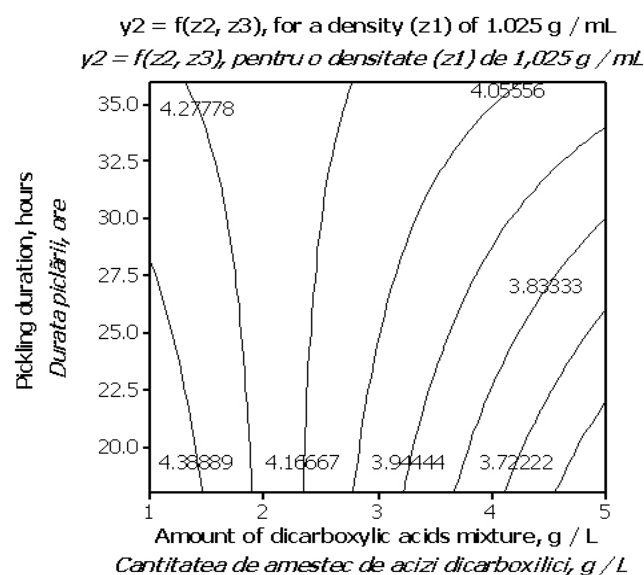


Figure 4. The dependence of the final pH of the pickling float on the variations of the amount of dicarboxylic acids and of pickling duration

Figura 4. Dependența pH-ului final al flotei de piclare de variațiile cantității în funcție de acizi dicarboxilici și ale duratei piclării

Valorile temperaturilor de contracție obținute pentru pieile ovine piclate

Temperatura de contracție a dermei pieilor ovine piclate poate fi considerată ca un indice de evaluare pentru gradul de afânare a țesutului. Valorile mai mici indică o eliminare efectivă a componentelor necolagenice. De obicei, o scădere de la 63 la 36°C este acceptată, dar valorile sub 40°C trebuie evitate, în scopul de a preveni un atac hidrolitic ireparabil asupra fibrelor de collagen. Scăderi exagerate ale temperaturii de contracție a dermei pot fi evitate utilizând materii grase protectoare, dar în studiul de față obiectivul este de a evidenția tendința și amplitudinea efectelor fizico-chimice induse de utilizarea amestecului de acizi dicarboxilici ca agent de piclare.

Pe baza semnului și a valorii coeficienților în modelul polinomial, efectele utilizării amestecului de acizi dicarboxilici în flota de piclare pot fi rezumate după cum urmează.

(1) – Factorul cu cea mai mare influență asupra valorii temperaturii de contracție a pieilor de ovine piclate este $b_2 = -3.25$. Acesta indică faptul că prin creșterea cantității de amestec de acizi dicarboxilici în flota de piclare, temperatura de contracție va scădea

shrinkage temperature will decrease (the coefficient has a negative sign).

(2) – In the same way acts the third influential factor, the duration of pickling ($b_3 = -0.75$). Its influence is smaller compared to the second factor.

(3) – The ratio b_2 / b_3 indicates that a unit variation of the amount of dicarboxylic acids mixture is 4.33 stronger than a unit variation of pickling duration, in decreasing the dermis shrinkage temperature.

(4) – By increasing salt float density, the decreasing effect due to the other two influential factors may be reduced. It seems that float density may act as a regulation factor to control the pickling intensity.

(5) – The ratio b_2 / b_1 indicates that, presumably, the decreasing effect of shrinkage temperature induced by a unit increase of dicarboxylic acids mixture, may be cancelled only by a 3.25 increase of salt float density. Such a ratio is not always feasible at technological level. This is why the most influential factor must be accurately controlled.

(6) – Comparing the perturbation effect of x_1 (salt float density) and x_2 (pickling duration) in observance, it is obvious that it is most important to accurately control the initial salt float density. A unit deviation of the shrinkage temperature may be obtained by a 1.33 increase (b_1 / b_3) of the pickling duration. In other words, a 1% positive deviation of float density may be corrected by an increase of the pickling duration with 1.33%.

(7) – Comparing the interactions effects of the influential factors, the strongest interaction appear between the amount of dicarboxylic acids mixture and the pickling duration ($b_{23} = -3.25$). So, any unit increase of the pickling duration will accentuate by 3.25 the decreasing effect induced by the amount of dicarboxylic acids mixture on the shrinkage temperature.

(8) – The positive value of $b_{12} = 0.5$ indicates that a unit increase of float density may be compensated by increasing with a half unit the amount of dicarboxylic acids mixture.

(9) – The salt float density and the pickling duration are related ($b_{13} = +1.5$) and both act to limit and to slow down the shrinkage temperature induced

(coeficientul are semn negativ).

(2) – În același mod acționează și al treilea factor de influență, durata tratamentului ($b_3 = -0.75$). Influența sa este mai mică în comparație cu al doilea factor.

(3) – Raportul b_2 / b_3 indică faptul că o variație unitară a cantității de amestec de acizi dicarboxilici este de 4,33 ori mai puternică decât o variație unitară a duratei piclării, la scăderea temperaturii de contracție a dermei.

(4) – Prin creșterea densității flotei saline, efectul de scădere datorat celorlalți doi factori de influență poate fi redus. Se pare că densitatea flotei poate acționa ca un factor de reglementare pentru a controla intensitatea piclării.

(5) – Raportul b_2 / b_1 indică faptul că efectul de scădere a temperaturii de contracție induse de o creștere unitară a amestecului de acizi dicarboxilici poate fi anulat doar de o creștere de 3,25 a densității flotei de sare. Un astfel de raport nu este întotdeauna fezabil la nivel tehnologic. Acesta este motivul pentru care factorul cel mai influent trebuie să fie controlat cu acuratețe.

(6) – Comparând efectul perturbator al x_1 (densitatea flotei saline) și nerespectarea x_2 (durata tratamentului), este evident că cel mai important lucru este de a controla cu precizie densitatea inițială a flotei saline. O abatere unitară a temperaturii de contracție poate fi obținută printr-o creștere de 1,33 (b_1 / b_3) a duratei piclării. Cu alte cuvinte, o abatere de 1% în sens pozitiv a densității flotei poate fi corectată printr-o creștere a duratei tratamentului cu 1,33%.

(7) – Comparând efectele interacțiunilor dintre factorii de influență, cea mai puternică interacțiune apare între cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici și durata piclării ($b_{23} = -3.25$). Așadar, orice creștere unitară a duratei piclării se va accentua cu 3,25 efectul scăderii indus de cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici asupra temperaturii de contracție.

(8) – Valoarea pozitivă a $b_{12} = 0.5$ indică faptul că o creștere unitară a densității flotei poate fi compensată prin creșterea cu o jumătate de unitate a cantității de amestec de acizi dicarboxilici.

(9) – Densitatea flotei de sare și durata piclării sunt în relație ($b_{13} = +1.5$) și ambele acționează pentru a limita și a încetini temperatura de contracție indusă de

by the amount of dicarboxylic acids mixture. When both factors deviate in the same direction, the effect of a unit modification of one of them will accentuate the effect of the other one by 1.5 (150%), in modifying the shrinkage temperature of the pickled dermis.

(10) – The triple interaction coefficient ($b_{123} = -1$) is difficult to interpret, but it indicates that all three influential factors are correlated, and, on the whole, they act in the desired sense of diminishing the shrinkage temperature of the sheepskin dermis, by pickling using dicarboxylic acids mixture.

The Final pH of the Pickling Float

When the chrome tanning of sheepskins is performed in the pickling float, the value of the pH at the end of pickling must be adjusted between 3.2 and 3.6, to avoid the precipitation of cationic chrome salts. At a lower pH in that range, the tanning agent diffusion is improved. At pH values near 3.5, the chrome salts reactivity increase significantly, and the danger of dermis contraction may appear. This is why, in order to use the pickling float as the float for tanning, without any correction using strong acids, the influential factors of the pickling process must be severely controlled.

By analyzing the y_2 polynomial model, the following information regarding the variation of final pH of pickling float may be drawn.

(1) – During the pickling, the float acidity is decreasing (the pH value increase). In usual conditions, the value of pH at the end of the pickling using dicarboxylic acids mixture attains a mean value of 4.1 ($b_0 = 4.08$). Such a value is not accepted at the start of chrome tanning.

(2) – The only influential factor that acts in the sense of pH decreasing in the pickling float is the amount of dicarboxylic acids mixture ($b_2 = -0.3125$).

(3) – By increasing the pickling duration, the final pH of the float increases ($b_3 = +0.0625$).

(4) – The ratio $b_2 / b_3 (= 5.16)$ indicates that the pickling duration is five time weaker than the amount of dicarboxylic acids mixture, in increasing the pickling float final acidity (in decreasing the pH).

(5) – The amount of dicarboxylic acids mixture and the pickling duration are correlated factors ($b_{23} = +0.1625$) and both act in an unfavourable way

cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici. Atunci când ambii factori se abat în aceeași direcție, efectul unei modificări unitare a unuia dintre aceștia va accentua cu 1,5 (150%) efectul celuilalt, în modificarea temperaturii de contracție a dermei piclate.

(10) – Coeficientul cu triplă interacțiune ($b_{123} = -1$) este dificil de interpretat, dar indică faptul că cei trei factori de influență sunt corelați, și în ansamblu, aceștia acționează în sensul dorit al diminuării temperaturii de contracție a dermei pieilor ovine, prin piclare utilizând amestecul de acizi dicarboxilici.

pH-ul final al flotei de piclare

Când se efectuează tăbăcirea cu crom a pieilor ovine în flota de piclare, valoarea pH-ului de la sfârșitul piclării trebuie ajustată între 3,2 și 3,6, pentru a evita precipitarea sărurilor de crom cationice. La un pH mai mic în acest interval, răspândirea agentului de tăbăcire este îmbunătățită. La valori ale pH-ului aproape de 3,5, reactivitatea sărurilor de crom crește în mod semnificativ, și poate apărea pericolul unei contracții a dermei. De aceea, pentru a utiliza flota de piclare ca flotă de tăbăcire, fără nicio corecție folosind acizi puternici, factorii de influență ai procesului de piclare trebuie să fie controlați strict.

Prin analiza modelului polinomial y_2 , pot fi deduse următoarele informații referitoare la variația pH-ului final al flotei de piclare.

(1) – În timpul piclării, aciditatea flotei este în scădere (valoarea pH-ului crește). În condiții obișnuite, pH-ul la sfârșitul operațiunii de piclare, folosind amestec de acizi dicarboxilici, atinge o valoare medie de 4,1 ($b_0 = 4,08$). O astfel de valoare nu este acceptată la începutul operațiunii de tăbăcire cu crom.

(2) – Singurul factor de influență care acționează în sensul scăderii pH-ului în flotă este cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici ($b_2 = -0,3125$).

(3) – Prin creșterea duratei tratamentului, pH-ul final al flotei crește ($b_3 = +0,0625$).

(4) – Raportul $b_2 / b_3 (= 5,16)$ indică faptul că durata tratamentului este de cinci ori mai slabă decât cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici, la creșterea acidității finale a flotei de piclare (scăderea pH-ului).

(5) – Cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici și durata tratamentului sunt factori corelați ($b_{23} = +0,1625$) și ambele acționează într-un mod nefavorabil

concerning the final pH of the pickling float.

(6) – The ratio b_{23} / b_2 indicates that a unit increase of the pickling duration may diminish with 0.52 (52%) the positive effect of an unit increase of the amount of dicarboxylic acids mixture.

The information revealed by the two polynomial models is useful to guide the elaboration of the recipe and the procedure of the pickling technological operation. It is obvious that the coefficient values may be also used to design or to improve the automation of the sheepskin pickling using dicarboxylic acids.

CONCLUSIONS

The use of a mixture of 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid to install pickling effects on sheepskins has been demonstrated to be favourable. Such a mixture acts positively to loosen and to clean up the dermis, due to the weak lyotropic effect of dicarboxylic acids. The pickling action may be correctly estimated and controlled by modifying the usual pickling parameters (the amount of pickling agents, the duration and the salt float density). The installed pickling effects may be measured by the shrinkage temperature of the sheepskin dermis. The pickled skins have all the expected characteristics, but the final pH in the pickling float may become inadequate for chrome tanning in the same float.

The study has revealed that the shrinkage temperature of the pickled sheepskins dermis decrease with 20 to 25C (from approximately 61C, to about 37C), when 2 to 4 g/L dicarboxylic acids mixture are used in the pickling bath. In a decreasing order series, the influential factors which dictate the pickling intensity are the following: the amount of dicarboxylic acids mixture, the initial density of the salt float and the pickling duration. The only factor that acts in reducing the effect of decreasing the shrinkage temperature is the float density. This fact may be correlated to the dehydration effect of the NaCl, which is able to reduce the lyotropic swelling of the collagenous structures.

în ceea ce privește pH-ul final al flotei de piclare.

(6) – Raportul b_{23} / b_2 indică faptul că o creștere unitară a duratei tratamentului poate diminua cu 0,52 (52%) efectul pozitiv al unei creșteri unitare a valorii cantității amestecului de acizi dicarboxilici.

Informațiile date de cele două modele polinomiale sunt utile pentru elaborarea rețetei și a procedurii operațiunii tehnologice de piclare. Este evident că valorile parametrilor pot fi de asemenea folosite pentru a proiecta sau pentru a îmbunătăți automatizarea piclării pieilor de ovine cu ajutorul acizilor dicarboxilici.

CONCLUZII

Utilizarea unui amestec de acid glutaric 60%, acid adipic 20% și acid succinic 20% pentru operațiunea de piclare asupra pieilor ovine s-a demonstrat a fi favorabilă. Un astfel de amestec acționează în mod pozitiv în scopul afânării și curățării dermei, datorită efectului liotropic slab al acizilor dicarboxilici. Acțiunea de piclare poate fi corect estimată și controlată prin modificarea parametrilor obișnuiți (cantitatea de agenți de piclare, durata și densitatea flotei saline). Efectele de piclare pot fi măsurate prin temperatura de contracție a dermei pielii ovine. Pieile piclate au toate caracteristicile necesare, dar pH-ul final din flota de piclare poate fi necorespunzător pentru tăbăcirea cu crom în aceeași flotă.

Studiul a relevat faptul că temperatura de contracție a pieilor ovine piclate scade cu 20-25C (de la aproximativ 61C la 37C), când se folosesc 2-4 g/L amestec de acizi dicarboxilici în flota de piclare. Într-o serie descrescătoare, factorii de influență care dictează intensitatea piclării sunt următorii: cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici, densitatea inițială a flotei saline și durata tratamentului. Singurul factor care acționează în vederea reducerii efectului de scădere a temperaturii de contracție este densitatea flotei. Acest fapt poate fi corelat cu efectul de deshidratare a NaCl, care este capabil să reducă umflarea liotropică a structurilor colagenice.

Acknowledgements

This paper was elaborated within PNCDI II, INNOVATION Program, Contract no. 272 E (EUREKA), entitled „Innovative and Advanced Technologies on the Efficient Use of Chemical Products for Fur Processing”.

Mulțumiri

Această lucrare a fost elaborată în cadrul PNCDI II, Programul INOVARE, Contract nr. 272 E (EUREKA), cu titlul „Tehnologii inovative și avansate privind utilizarea eficientă a produselor chimice pentru prelucrarea blănurilor”.

REFERENCES

1. Box, G.E.P., Draper, N.R., Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses, 2nd Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**, 92-118.
2. Verschuuren, G.M., Excel 2007 for Scientists and Engineers, 2nd Edition, Holy Macro Books, Uniontown, Ohio, **2008**, 138-144, 167-170, 242-247.
3. Deming, S.N., Morgan, S.L., Experimental Design. A Chemometric Approach, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, **1987**, 87-100, 135-156, 181-221.

DIVERSIFICATION OF FOOTWEAR THROUGH DEVELOPMENT OF THE SHOE UPPERS

DIVERSIFICAREA PRODUSELOR DE ÎNCĂLȚĂMINTE PRIN DETALIEREA DESENULUI DE BAZĂ AL FEȚELOR

Florentina HARNAGEA^{1*}, Marta Catalina HARNAGEA²

¹Faculty of Textiles-Leather and Industrial Management, Iași, harnagea@tex.tuiasi.ro

²Faculty of Textiles-Leather and Industrial Management, Iași, charnagea@tex.tuiasi.ro

DIVERSIFICATION OF FOOTWEAR THROUGH DEVELOPMENT OF THE SHOE UPPERS

ABSTRACT. The footwear diversification is necessary for assuring competitive products and it can be obtained through applying some development criteria. Thus the paper presents the research results on the product diversification through developing the base pattern of the shoe upper. Starting with a women's court shoe, vamp and quarters have been developed for diversification through changing their configuration and shape. For group models (12 constructive model types), the configuration of patterns and the set size has a significant influence on the mean nesting factor and on the normal wastes. The analysis of the model types has highlighted the influence of patterns number on the wastes size (D_n , D_{max} , D_p) and on the utilization index of the leather surface at cutting the patterns and calculating the specific consumption.

KEY WORDS: development, footwear, nesting factor, wastes, utilization index, specific consumption.

DIVERSIFICAREA PRODUSELOR DE ÎNCĂLȚĂMINTE PRIN DETALIEREA DESENULUI DE BAZĂ AL FEȚELOR

REZUMAT. Diversificarea produselor de încălțăminte, ca necesitate legată de asigurarea competitivității acestora, se poate asigura prin aplicarea în practică a unor criterii de diversificare. În acest sens, în lucrare se prezintă rezultatele cercetării cu privire la diversificarea unui produs de încălțăminte prin detalierea reperelor de fețe. Plecând de la un model de tip pantof decoltat pentru femei, s-a realizat diversificarea prin detalierea căputei, a căputei și carâmbilor, precum și prin detalierea căputei și modificarea configurației carâmbilor. În familia de modele astfel constituită (12 variante constructive), configurația reperelor și mărimea setului prezintă o influență semnificativă asupra factorului mediu de așezare teoretică și implicit asupra mărimii deșeurilor normale. Analiza variantelor de model rezultate a condus la evidențierea influenței numărului de repere componente ale fețelor asupra mărimii deșeurilor normale, prin punți marginale și de tipar, respectiv asupra indicelui de utilizare a suprafeței pieilor la croirea reperelor și la calcularea consumului specific.

CUVINTE CHEIE: diversificare, încălțăminte, factor de așezare teoretică, deșeuri, indice de utilizare, consum specific.

DIVERSIFICATION DES CHAUSSURES PAR LE DÉTAIL DU DESSIN DES TIGES

RÉSUMÉ. La diversification des chaussures, pour assurer la compétitivité des produits, peut être faite par l'application des critères de diversification. À cet égard, l'article présente les résultats de la recherche sur la diversification des chaussures par le détail du modèle de base des tiges. À partir d'un modèle d'escarpins pour les femmes, on a fait la diversification en détaillant la claque, la claque et les quartiers, ainsi qu'en détaillant la claque et en changeant la structure des quartiers. Dans le groupe de modèles ainsi formés (12 variantes constructives), la configuration des modèles et la taille de l'ensemble ont une influence significative sur le facteur moyen d'imbrication, et donc sur la taille des déchets normaux. L'analyse des variantes résultats a conduit à la mise en évidence de l'influence des modèles constitutifs des tiges sur la taille des déchets normaux, et sur l'indice de l'utilisation des surfaces des cuirs en taillant les modèles et en calculant la consommation spécifique.

MOTS CLÉS: diversification, chaussures, facteur d'imbrication, déchets, indice de l'utilisation, consommation spécifique.

INTRODUCTION

The demands of footwear clients are growing, as imposed by frequent changes in fashion, and this imposes product diversification.

Starting with the design phase, the possibilities of product diversification must be taken into consideration, as to transfer the patterns and components to other products with better manufacturing methods.

In the case of basic footwear the product can be

INTRODUCERE

Creșterea exigenței beneficiarilor de încălțăminte, impusă de schimbările frecvente ale modei, determină diversificarea produselor.

În acest sens, încă din etapa de concepție a produsului, trebuie avute în vedere posibilitățile de valorificare a reperelor și elementelor lui componente și la alte produse, ceea ce va permite introducerea metodelor de lucru perfecționate în fabricație.

În cadrul unui tip de bază de produs de încălțăminte, varietatea de modele se poate obține prin:

* Correspondence to: Florentina HARNAGEA, Faculty of Textiles-Leather and Industrial Management, 29 Dimitrie Mangeron Blvd., Iași, harnagea@tex.tuiasi.ro

diversified as follows:

- ✓ keeping unchanged the product's structure as to obtain esthetical model types, for one or several patterns;
- ✓ different number of component patterns and technological possibilities to obtain uppers;
- ✓ obtaining constructive model types for two patterns that join (modifying the configuration in their joining area) [1, 2].

In order to assure competitive products of good quality that respond to beneficiary demands, several diversification criteria can be used. Thus the uppers diversification can be obtained through:

- the pattern-making of uppers;
- decorating the patterns;
- aspect and finishing of materials;
- the fixing way of footwear on the foot etc. [2].

A combination of the criteria mentioned above determines an even higher model diversification, which will condition the technological aspects. The possibilities of constructive diversification of the footwear items lead to group models; for each group the succession of technological operations can be established. The models are part of the same group if certain conditions are respected: keeping unchanged the product's components and shape, keeping the type of constructive model, using a common structure for the used materials (uppers, linings) [2].

The models from the same group will be analyzed in order to define the optimal model type both for the consumer and for the manufacturer. It is considered that the main criterion of diversification is developing the uppers, criterion with a significant influence on the footwear product that furthermore determines a typification of the patterns [2, 3]. As a notion, the constructive typification represents "the activity of elaborating and establishing model types that include common constructive parameters for the product and its components resulting in a group of products or components of product" [4].

In the context of constructive typification, one model type of product can be easily developed through combining the typified patterns in different ways and under restrictive conditions.

The paper presents the diversification of a footwear model by developing the basic uppers, and the influence of the number of typified component

✓ menținerea neschimbată a structurii produsului prin realizarea de variante estetice, pentru unul sau mai multe repere;

✓ numărul diferit de repere componente ale fețelor și posibilitățile tehnologice de realizare a ansamblului superior;

✓ crearea de variante constructive la două repere care se îmbină (modificarea configurației în zona de îmbinare a acestora) [1, 2].

Diversificarea produselor de încălțăminte în etapa actuală, ca necesitate legată de asigurarea competitivității lor și desfacerea rapidă datorită calității și a faptului că răspund solicitării beneficiarilor, se poate asigura prin aplicarea în practică a unor criterii de diversificare. Astfel, diversificarea ansamblului superior se poate obține prin:

- modul de detaliere a desenului de bază al fețelor;
- modul de ornamentare a reperelor;
- aspectul și finisajul materialelor de fețe;
- modul de fixare a încălțăminte pe picior etc. [2].

Combinarea criteriilor de diversificare enumerate determină o și mai mare diversificare a modelelor care va condiționa și modul de rezolvare tehnologică. Posibilitățile de diversificare constructivă a articolelor de încălțăminte impun alcătuirea unor familii de modele, pentru fiecare familie putându-se stabili succesiunea tip a operațiilor tehnologice. Încadrarea modelelor în aceeași familie este posibilă prin respectarea unor condiții, cum ar fi: păstrarea neschimbată a componenței și a formei produsului, păstrarea variantei constructive tip pentru produs, folosirea unei structuri comune pentru materialele utilizate (fețe, căptușeli) [2].

Modelele obținute în cadrul aceleiași familii vor fi supuse unei analize ce are ca scop definirea variantelor optime atât pentru consumator, cât și pentru producător. Se consideră că principalul criteriu de diversificare al ansamblului superior îl reprezintă modul de detaliere a reperelor de fețe, criteriu cu influență semnificativă asupra modelului produsului de încălțăminte [2, 3]. Aplicarea acestui criteriu determină tipizarea reperelor ansamblului superior. Tipizarea constructivă ca noțiune reprezintă: „activitatea de elaborare și stabilire a construcțiilor tip ce conțin parametrii constructivi comuni pentru produs și părțile sale componente, având ca rezultat grupe de produse sau elemente de produs” [4].

În condițiile tipizării constructive a reperelor, trecerea de la o variantă de model la alta se obține cu ușurință prin asocierea în diverse moduri și condiții restrictive a reperelor tipizate.

Față de aspectele prezentate, în lucrare se prezintă rezultatele cercetării cu privire la diversificarea unui model de încălțăminte prin detalierea desenului de bază al fețelor, respectiv a influenței numărului de

patterns on the size of the theoretical nesting factor and the specific consumption.

repere tipizate componente asupra mărimii factorului de așezare teoretică și a consumului specific.

PRESENTATION OF MODEL TYPES.

The product chosen for diversification is shown in Figure 1.

PREZENTAREA VARIANTELOR DE MODEL

Produsul de bază selectat în vederea diversificării este ilustrat în Figura 1.

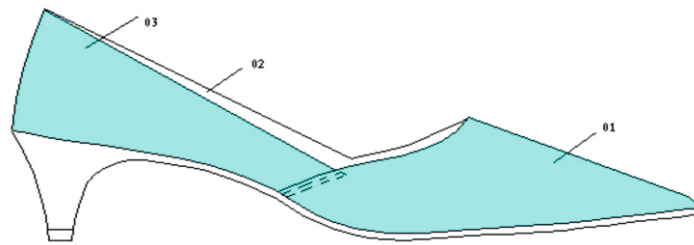


Figure 1. Product chosen for diversification
Figura 1. Produsul selectat pentru diversificare

The uppers diversification results in several different models of the basic product, presented in a standard construction in Table 1.

Pentru modelul de bază, aplicând criteriul detalierii reperelor de fețe au rezultat următoarele modele, prezentate în Tabelul 1, de formă matriceală.

Table 1: Group models
Tabelul 1: Familia de modele

Vamp Căpută Quarter Carâmb	A1	A2	A3	A4	
B1					
B2					
B3					

The model types have been obtained through:

- developing the vamp: M_1 - M_4 ;
- developing the vamp and changing the quarters' shape: M_5 - M_8 ;
- developing the vamp and the quarters: M_9 - M_{12} .

The patterns considered typified will make part of all the model types obtained through associating the patterns in different ways.

Variantele de model au fost obținute prin:

- detalierea căputei: M_1 - M_4 ;
- detalierea căputei și modificarea configurației carâmbilor: M_5 - M_8 ;
- detalierea căputei și a carâmbilor: M_9 - M_{12} .

Reperele componente considerate tipizate vor participa la realizarea tuturor variantelor de modele ce se vor obține din asocierea în diverse moduri a reperelor.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The typification must lead to a rationalization of the technological process and must as well take into account the economical efficiency as main aspect.

The economical efficiency must be seen and appreciated in different ways, the influence of the model type complexity (reflected by the number of component patterns typeset) on the specific consumption and the utilization index at cutting must be retained [5, 6].

Combining the patterns, 12 model types have been obtained for the presented group models.

The patterns from the group models set have been digitized as to obtain the area, the perimeter and the medial theoretical nesting factor [7]. As an example, values are presented for M_1 (A_1B_1) model in Table 2, as well as different wastes:

- ✓ normal wastes (D_n);
- ✓ side and pattern wastes ($D_m + D_t$);
- ✓ bridge wastes (D_p).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Activitatea de tipizare constructivă trebuie să conducă la raționalizarea procesului tehnologic prin tipizare tehnologică și, de asemenea, trebuie să aibă în vedere obținerea unei eficiențe economice corespunzătoare.

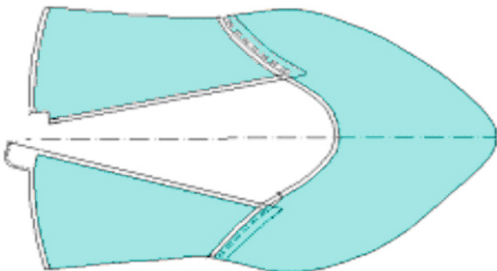
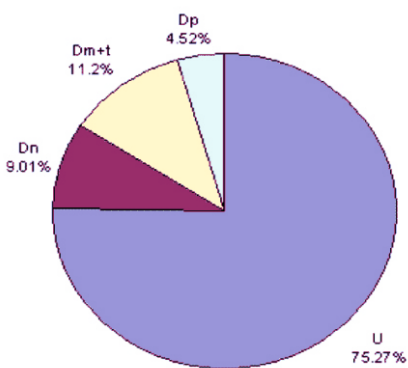
Eficiența economică poate fi privită și apreciată în diferite moduri, dintre care s-a reținut influența complexității variantei de model, reflectată prin numărul de reperi tipizate componente, asupra consumului specific și a indicelui de utilizare a materialului de fețe la croire [5, 6].

Din combinarea reperelor tipizate s-au obținut 12 variante de model din familia prezentată.

Reperele din structura setului, în diferite variante constructive tipizate, au fost digitizate în vederea obținerii ariei, perimetrului și factorului teoretic mediu de așezare [7]. Spre exemplificare se prezintă aceste valori, pentru modelul M_1 (A_1B_1) în Tabelul 2, precum și cele ale mărimii deșeurilor:

- ✓ normale (D_n);
- ✓ marginale și de tipar ($D_m + D_t$);
- ✓ prin punți (D_p).

Table 2: Model M₁ (A₁B₁)
 Tabelul 2: Model M₁ (A₁B₁)

Parameters <i>Element de calcul</i>	Formula <i>Relația de calcul</i>	M.U. <i>U.M.</i>	Value <i>Valoare</i>
n			6
A _s		dm ²	6.57
A _{ps}		dm ²	7.22
$\overline{F_A}$		%	90.99
a _{Dn}		%	9.01
$\overline{A_S}$	$\overline{F_A} = \frac{\sum A_r}{\sum A_p} = \frac{A_s}{A_{ps}} \cdot 100$ $a_{DN} = 100 - \overline{F_A}$	dm ²	1.09
$\overline{A_p}$		dm ²	160
f _a			3.48
a _{Dm+Dt}		%	11.20
A _{Dm+Dt}	$a_{Dm+Dt} = \frac{a}{\sqrt[4]{f_A}}$ $A_{Dm+Dt} = \frac{a_{Dm+Dt}}{100} \cdot A_S$	dm ²	0.736
P _s		dm	29.75
a _{Dp}		%	4.52
a _{DT}		%	24.73
			
l _U	$100 - a_{DT} = 100 - (a_{Dn} + a_{Dm+t} + a_{Dp})$	%	75.27

In order to estimate the specific consumption of leather for the uppers the method of approximation has been used based on the theoretical factor of nesting, which refers to a theoretical nesting on the materials surface of the patterns resulted from the M_1 (B_1A_1) model type size $N_m=24.5$ [3, 5].

The consumption norms calculated on the basis of the theoretical nesting of the 12 model types are presented in Table 3.

Pentru estimarea consumului specific în cazul utilizării pieilor pentru reperele componente ale fețelor, s-a folosit metoda de calcul bazată pe determinarea automată a factorului teoretic de așezare, factor ce se referă la încadrarea teoretică pe suprafața materialelor, a reperelor tipizate, rezultate din varianta M_1 (B_1A_1) pentru $N_m=24,5$ [3, 5].

Normele de consum calculate pe baza așezărilor teoretice pentru cele 12 variante de model sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: The consumption norms
Tabelul 3: Normele de consum

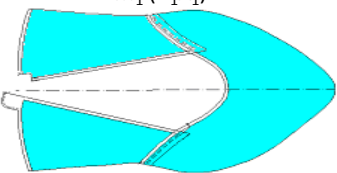
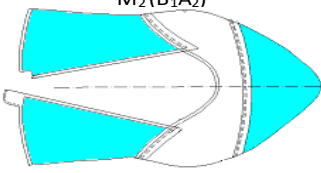
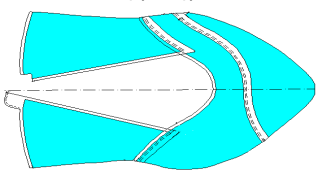
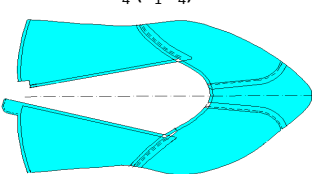
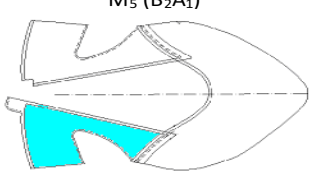
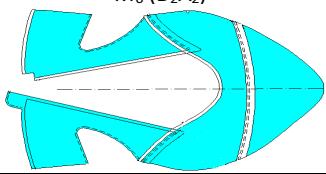
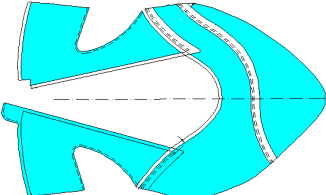
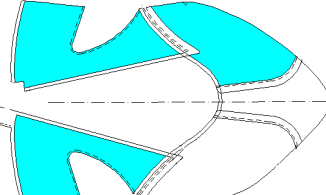
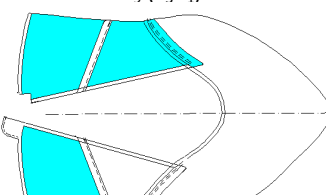
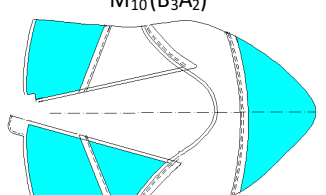
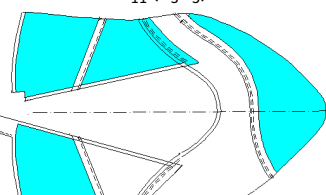
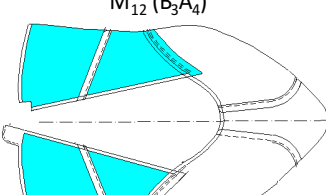
Model <i>Model</i>	Parameters <i>Element de calcul</i>	M.U. <i>U.M.</i>	Value <i>Valoare</i>
 M_1 (B_1A_1)	n		6
	As	dm ²	6.57
	a _{DT}	%	24.73
	U(i)	%	75.27
	N _c (i)	dm ² /pair	8.72
 M_2 (B_1A_2)	n		8
	As	dm ²	6.76
	a _{DT}	%	25.96
	U(i)	%	74.04
	N _c (i)	dm ² /pair	9.13
 M_3 (B_1A_3)	n		8
	As	dm ²	6.80
	a _{DT}	%	27.67
	U(i)	%	72.33
	N _c (i)	dm ² /pair	9.40
 M_4 (B_1A_4)	n		10
	As	dm ²	6.76
	a _{DT}	%	26.92
	U(i)	%	73.08
	N _c (i)	dm ² /pair	9.25
 M_5 (B_2A_1)	n		6
	As	dm ²	5.95
	a _{DT}	%	31.63
	U(i)	%	68.37
	N _c (i)	dm ² /pair	8.71
 M_6 (B_2A_2)	n		8
	As	dm ²	6.13
	a _{DT}	%	32.69
	U(i)	%	67.31
	N _c (i)	dm ² /pair	9.10

Table 3: The consumption norms (follow-up)
Tabelul 3: Normele de consum (continuare)

Model <i>Model</i>	Parameters <i>Element de calcul</i>	M.U. <i>U.M.</i>	Value <i>Valoare</i>
 $M_7 (B_2A_3)$	n		8
	As	dm ²	6.17
	a _{DT}	%	34.30
	U(i)	%	65.70
	N _c (i)	dm ² /pair	9.39
 $M_8 (B_2A_4)$	n		10
	As	dm ²	6.13
	a _{DT}	%	34.08
	U(i)	%	65.92
	N _c (i)	dm ² /pair	9.29
 $M_9 (B_3A_1)$	n		10
	As	dm ²	6.71
	a _{DT}	%	26.22
	U(i)	%	73.78
	N _c (i)	dm ² /pair	9.09
 $M_{10} (B_3A_2)$	n		12
	As	dm ²	6.90
	a _{DT}	%	27.59
	U(i)	%	72.41
	N _c (i)	dm ² /pair	9.52
 $M_{11} (B_3A_3)$	n		12
	As	dm ²	6.94
	a _{DT}	%	29.16
	U(i)	%	70.84
	N _c (i)	dm ² /pair	9.79
 $M_{12} (B_3A_4)$	n		14
	As	dm ²	6.90
	a _{DT}	%	28.69
	U(i)	%	71.31
	N _c (i)	dm ² /pair	9.67

The mean nesting factor obtained for all the model types is presented in Table 4.

Pentru toate variantele de model, rezultatele obținute pentru factorul mediu de așezare se prezintă centralizat în Tabelul 4.

Table 4: The mean nesting factor
Tabelul 4: Factorul mediu de așezare

Model <i>Model</i>	Model type code <i>Cod variantă</i>	Number of patterns in set <i>Număr de repere în set</i>	Area set (dm ²) <i>Aria setului (dm²)</i>	$\overline{F}_A$ (%)
M ₁	B ₁ A ₁	6	6.57	90.99
M ₂	B ₁ A ₂	8	6.76	89.99
M ₃	B ₁ A ₃	8	6.80	88.31
M ₄	B ₁ A ₄	10	6.76	88.48
M ₅	B ₂ A ₁	6	5.95	84.71
M ₆	B ₂ A ₂	8	6.13	83.85
M ₇	B ₂ A ₃	8	6.17	82.37
M ₈	B ₂ A ₄	10	6.13	82.05
M ₉	B ₃ A ₁	10	6.71	88.99
M ₁₀	B ₃ A ₂	12	6.90	88.01
M ₁₁	B ₃ A ₃	12	6.94	86.53
M ₁₂	B ₃ A ₄	14	6.90	86.68

The leather used for the case study has a surface area of 160 dm², the patterns being cut automatically from a box leather with a surface area of 160 dm²; the final results are detailed in Table 5.

Calcularea consumului de piele pentru fețe s-a efectuat automat considerând că toate reperele se vor croi dintr-o piele tip box cu aria suprafeței de 160 dm². În Tabelul 5 se prezintă rezultatele obținute, în formă centralizată.

Table 5: Leather consumption for uppers
Tabelul 5: Consumul de piele pentru fețe

Model <i>Model</i>	Code model type <i>Cod variantă</i>	D _n (%)	D _{m+t} (%)	D _{m+t} (%)	D _p (%)	D _t (%)	I _u (%)	N _c (dm ² /pair)
M ₁	B ₁ A ₁	9.01	11.20	11.20	4.52	24.73	75.27	8.72
M ₂	B ₁ A ₂	10.11	10.51	10.51	5.34	25.96	74.04	9.13
M ₃	B ₁ A ₃	11.69	10.54	10.54	5.44	27.67	72.33	9.40
M ₄	B ₁ A ₄	11.52	9.92	9.92	5.48	26.92	73.08	9.25
M ₅	B ₂ A ₁	15.28	10.95	10.95	5.39	31.63	68.37	8.71
M ₆	B ₂ A ₂	16.15	10.26	10.26	6.28	32.69	67.31	9.10
M ₇	B ₂ A ₃	17.63	10.29	10.29	6.38	34.30	65.70	9.39
M ₈	B ₂ A ₄	17.95	9.7	9.7	6.43	34.08	65.92	9.29
M ₉	B ₃ A ₁	11.01	9.92	9.92	5.29	26.22	73.78	9.09
M ₁₀	B ₃ A ₂	11.99	9.53	9.53	6.07	27.59	72.41	9.52
M ₁₁	B ₃ A ₃	9.79	13.47	13.47	9.53	6.16	70.84	9.79
M ₁₂	B ₃ A ₄	9.67	13.32	13.32	9.17	6.20	71.31	9.67

The group of models created through developing the vamp and the quarters indicates a growth of the component patterns for the uppers and a variation of the area set as in Figure 2.

În familia de modele creată prin detalierea diferită a reperelor întregi, carâmb și căpută, se înregistrează creșterea numărului de repere componente ale fețelor și variația ariei setului de repere conform Figurii 2.

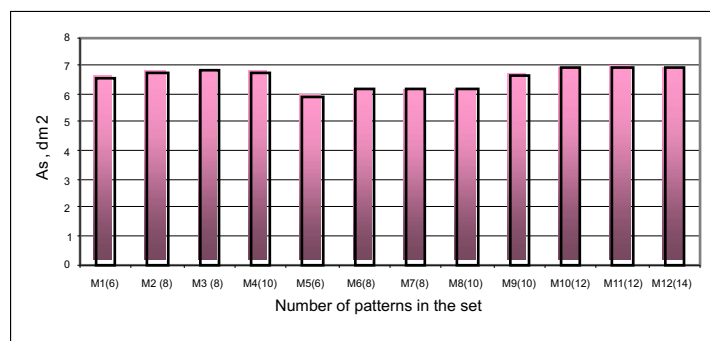


Figure 2. Variation of the area set
Figura 2. Variația ariei setului de repere

The number of patterns from the set and their configuration have a significant influence on the medium nesting factor. The variation of the medium nesting factor for all the model types is illustrated in Figure 3. As it can be seen, the highest value of the medium nesting factor is obtained for the base M_1 model and the smallest for M_8 model.

Numărul reperelor din set și configurația reperelor componente ale fiecărei variante de model au o influență semnificativă asupra factorului mediu de așezare. Variația factorului mediu de așezare pentru toate variantele de model este prezentată în Figura 3. Conform Figurii 3, valoarea cea mai mare a factorului mediu de așezare s-a obținut pentru modelul de bază M_1 , iar cea mai mică pentru modelul M_8 .

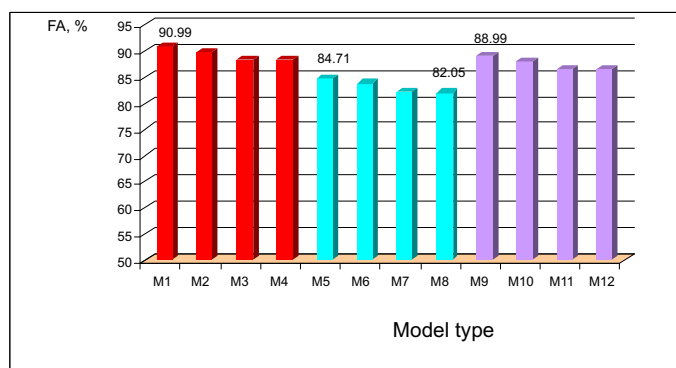


Figure 3. Variation of the medium nesting factor
Figura 3. Variația factorului mediu de așezare

Models M_3 and M_4 present approximate values for the nesting factor and for the set area, even though M_4 model has a larger number of patterns.

The variation of the D_n wastes is illustrated in Figure 4.

The model types M_1 - M_4 obtained through

Modelele M_3 și M_4 prezintă valori apropiate ale factorului de așezare și ale ariei setului, chiar dacă la modelul M_4 numărul de repere din set este mai mare.

Variația mărimii deșeurilor normale este redată în Figura 4.

Variantele de model M_1 - M_4 obținute prin

developing the vamp present the smallest values of the D_n wastes, namely values between 9.01 and 11.5%.

detalierea căputei prezintă cele mai mici valori ale deșeurilor normale, respectiv valori cuprinse între 9,01 și 11,5%.

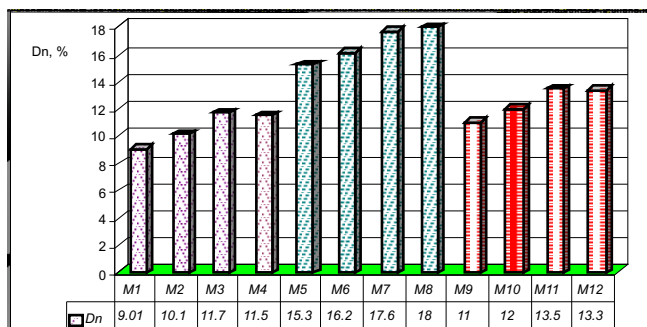


Figure 4. Variation of the D_n wastes

Figura 4. Variația deșeurilor D_n

The development of the vamp and the change of quarters' configuration, M_5 - M_8 , indicate a high growth of normal wastes, namely of 15.3-18%.

The highest values of the D_n wastes are obtained for M_7 and M_8 models.

Prin detalierea căputei și modificarea configurației carâmbilor, M_5 - M_8 , se înregistrează creșteri mari ale deșeurilor normale, respectiv de 15,3-18%.

Cele mai mari valori ale deșeurilor normale le prezintă mod M_7 și M_8 .

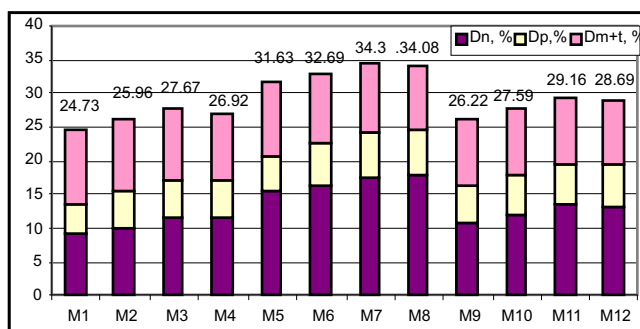


Figure 5. Variation of total wastes ($D_{m+t} + D_p + D_n$)

Figura 5. Variația deșeurilor totale ($D_{m+t} + D_p + D_n$)

The development of both the vamp and the quarters for M_9 - M_{12} implies an increment of the normal wastes of 11-13.3%. The variation of the total wastes is showed in Figure 5, as sum of all types of wastes: D_n , D_p and D_{m+t} . The total wastes resulted from cutting are situated in the domain (24.73 – 34.30) % and the distribution is the following:

- (9.01 – 17.95) % - for the normal wastes D_n ;
- (9.17 – 11.20) % - for the D_{m+t} wastes;

Prin detalierea atât a căputei cât și a carâmbilor, variantele de model M_9 - M_{12} , se constată o creștere a deșeurilor normale, respectiv de 11-13,3%. Variația deșeurilor totale este ilustrată în Figura 5, ca sumă a tuturor deșeurilor: normale, prin punți, marginale și de tipar. Deșeurile totale înregistrate la croirea fețelor se situează în domeniul (24,73 – 34,30) %, iar pe categorii, în domeniile:

- (9.01 – 17.95) % - pentru cele normale (D_n);
- (9.17 – 11.20) % - pentru cele marginale și de tipar (D_{m+t});

- (4.52–6.43) % - for the D_p wastes.

As in Figure 5, among the three categories of wastes the biggest differences are in the D_n wastes. The size of the D_{m+t} wastes is influenced by the area factor, Figure 6.

- (4.52 – 6.43) % - pentru cele prin punți (D_p).

Conform Figurii 5, în cadrul celor trei categorii de deșeuri, cele mai mari diferențe le întâlnim la deșeurile normale. Mărimea deșeurilor marginale și de tipar este influențată de mărimea factorului de arie, Figura 6.

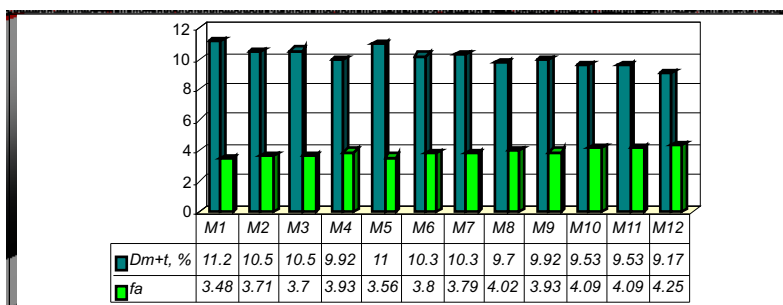


Figure 6. Comparison of the D_{m+t} and f_a

Figura 6. Comparatie între D_{m+t} și f_a

The graphics indicate that for all the model types the value of these wastes decreases in comparison to the base model, and the area factor grows (the material's area being the same, the balanced medium area of the patterns from the set is smaller). The variation of the area factor, ordered in an ascending way after the number of patterns from the set, is illustrated in Figure 7.

Din reprezentarea grafică se poate observa că pentru toate variantele de model valoarea acestor deșeuri scade comparativ cu modelul de bază, iar valoarea factorului de arie crește (aria materialului fiind aceeași, iar aria medie ponderată a reperelor din set este mai mică). Variația mărimii factorului de arie, ordonată în mod crescător după numărul de repere din set, este ilustrată în Figura 7.

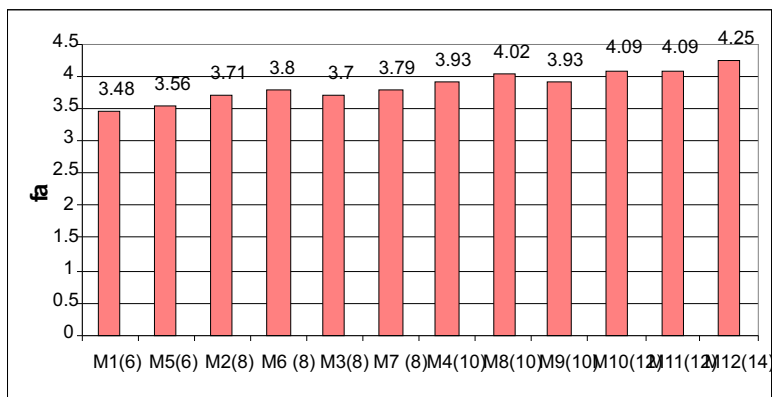


Figure 7. Variation of the area factor

Figura 7. Variația mărimii factorului de arie

The cutting implies a utilization index of the leather that varies depending on the model types between 65.70% and 75.27%; the variation of the utilization index is illustrated in Figure 8.

Indicele de utilizare a pielii la croire variază, pe variante de model, între 65,70 % și 75,27 %, variația indicelui de utilizare fiind redată în Figura 8.

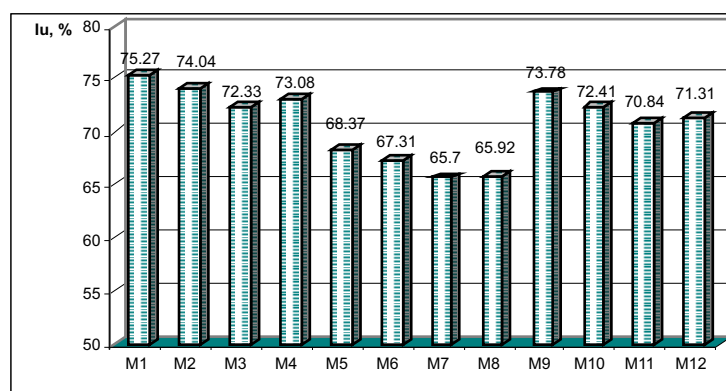


Figure 8. Variation of the utilization index
Figura 8. Variația indicelui de utilizare

As the patterns are detailed, the value of I_u decreases unto the base model. As compared to the model types M_1 - M_4 , obtained through developing the vamp, the vamp and the quarters, the utilization index decreases for model types M_9 - M_{12} ; the smallest values (I_u under 70%) are obtained for model types M_5 - M_8 , where the quarter's configuration is modified.

Thus a modification is made so that the value of the theoretical medium nesting is over 85%.

The number and shape of each model type influence the size of the consumption norm; the variation of the consumption norm is illustrated in Figure 9.

Prin detalierea reperelor componente, valoarea I_u scade față de modelul de bază. Față de variantele de model M_1 - M_4 , obținute prin detalierea căputei, prin detalierea căputei și carâmbilor, indicele de utilizare scade la variantele de model M_9 - M_{12} , cele mai mici valori (I_u sub 70%) obținându-se la variantele M_5 - M_8 unde s-a modificat configurația carâmbilor.

În acest sens, se recomandă ca această modificare să fie făcută în așa fel încât valoarea factorului mediu de așezare teoretică să fie peste 85%.

Numărul și forma reperelor componente ale fiecărei variante de model influențează mărimea normei de consum; variația normei de consum fiind ilustrată în Figura 9.

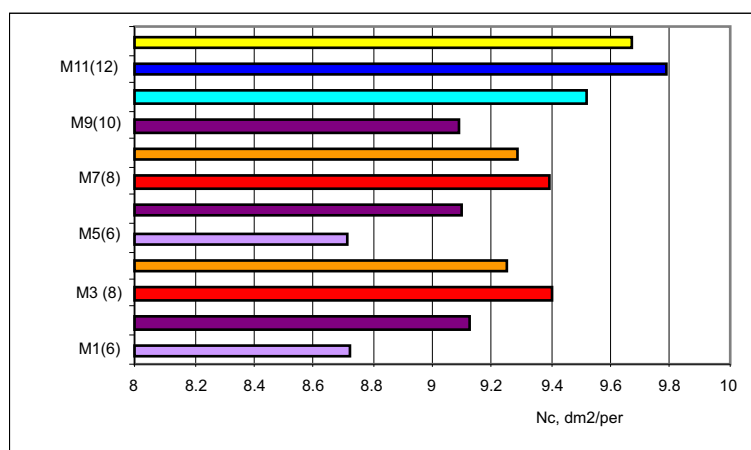


Figure 9. The variation of the consumption norm
Figura 9. Variația normei de consum

As showed in Figure 9, the model types can be grouped in terms of specific consumption:

- M_1 and M_5 - the smallest specific consumption, namely $N_c = 8.71$ - 8.71 dm²/pair;

Conform Figurii 9, din punctul de vedere al consumului specific, variantele de model pot fi grupate astfel:

- M_1 și M_5 - cel mai mic consum specific, respectiv

- M_6, M_9 and $M_2 - N_c = 9.10-9.13 \text{ dm}^2/\text{pair}$;
- M_4 and $M_8 - N_c = 9.25-9.29 \text{ dm}^2/\text{pair}$;
- M_7 and $M_3 - N_c = 9.39-9.40 \text{ dm}^2/\text{pair}$;
- M_{10}, M_{11} and $M_{12} - N_c =$ the biggest specific consumption norm, $N_c = 9.52-9.67 \text{ dm}^2/\text{pair}$.

Figure 10 illustrates better the ascending variation of the consumption norms, the percentage values being highlighted beside the base model $M_1 (A_1B_1)$.

In comparison with the base model, the highest growth of the consumption norm is obtained for models M_{11} and M_{12} , respectively with 12 and 14 patterns in the set.

$N_c = 8,71-8,71 \text{ dm}^2/\text{per}$;

- M_6, M_9 și $M_2 - N_c = 9,10-9,13 \text{ dm}^2/\text{per}$;
- M_4 și $M_8 - N_c = 9,25-9,29 \text{ dm}^2/\text{per}$;
- M_7 și $M_3 - N_c = 9,39-9,40 \text{ dm}^2/\text{per}$;
- M_{10}, M_{11} și $M_{12} - N_c =$ cel mai mare consum specific $N_c = 9,52-9,67 \text{ dm}^2/\text{per}$.

Pentru o ilustrare cât mai sugestivă a normelor de consum se prezintă în Figura 10 variația normei de consum ordonată crescător, fiind evidențiate creșterile procentuale față de modelul de bază $M_1 (A_1B_1)$.

Față de modelul de bază, cea mai mare creștere a normei de consum s-a obținut pentru modelele M_{11} și M_{12} , respectiv cu 12 și 14 repere în componența setului.

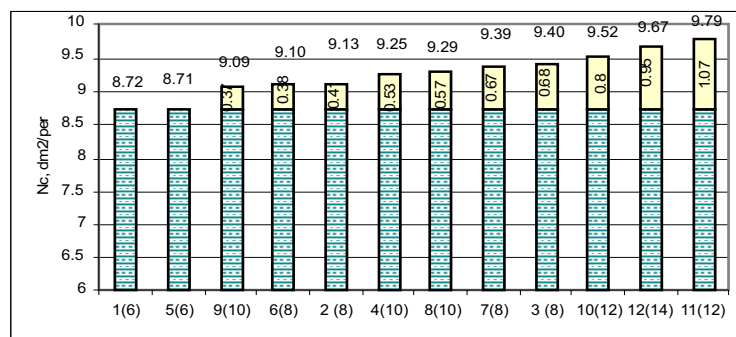


Figure 10. Variation of the consumption norm compared to the base model

Figura 10. Variația normelor de consum față de modelul de bază

M_{10} and M_{11} are model types with the same number of components in the set, for M_{10} a smaller consumption norm has resulted, namely $9.52 \text{ dm}^2/\text{pair}$ compared to $9.79 \text{ dm}^2/\text{pair}$. This aspect is explained through different configuration of vamp top leading to a better theoretical medium nesting factor and implicitly a smaller percentage of D_n wastes for M_{10} model.

The graphics confirm the estimated influence of the model type on the efficient use of material at cutting.

CONCLUSIONS

Developing the quarter and the vamp results in several models, aspect that outlines the following conclusions:

- The development of whole patterns for uppers allows typified patterns that represent a

În cazul variantelor de model M_{10} și M_{11} , cu același număr de repere în componența setului, la modelul M_{10} a rezultat o normă de consum mai mică, respectiv $9,52 \text{ dm}^2/\text{per}$, față de $9,79 \text{ dm}^2/\text{per}$. Aceasta se explică prin configurația diferită a vârfului care a condus la un factor mediu de așezare teoretică mai bun, și implicit, la un procent mai mic al deșeurilor normale la modelul M_{10} .

Reprezentările grafice confirmă așteptările privind influența estimată a variantei de model asupra utilizării eficiente a materialului la croire și permit formularea concluziilor.

CONCLUZII

În cazul modelelor analizate prin detalierea diferită a reperelor întregi, carâmb și căpută, s-au desprins următoarele concluzii:

- Detalierea în mod diferit a reperelor întregi componente ale fețelor permite obținerea reperelor

diversification way for footwear products.

➤ The complexity of the uppers – given by the number of the typified component patterns – influences the size of the consumption norm and the theoretical nesting factor.

➤ The utilization index of the leather at cutting is different as function of model types from the models group, being influenced by the patterns' configuration and the set size.

➤ The percentage values of each category of waste allow determining the wastes with a larger weight as to find solutions for minimizing them.

➤ The normal wastes grow as the size of the set increases, being influenced by the configuration of the typified patterns. In order to diminish the size of the normal wastes it is recommended to change the configuration of components as to obtain the best theoretical nesting factor, namely over 85%.

➤ D_m and D_t wastes decrease along with the growth of set area, in the case of leathers that have a constant area (160 dm^2). For diminishing D_m and D_t wastes, leathers with an even more bigger surface are recommended.

➤ D_p wastes increase as the number of patterns grows.

The conclusions are valid for the case study presented and can be generalized for other types of footwear after similar studies.

tipizate, iar utilizarea acestora în componența ansamblului superior reprezintă o modalitate de diversificare a încălțăminte.

➤ Complexitatea ansamblului superior – dată de numărul reperelor tipizate componente – influențează mărimea factorului de așezare teoretică și a normei de consum.

➤ Indicele de utilizare a pielii la croirea fețelor variază pe variante de model în familia de modele constituită, fiind influențat de configurația reperelor și mărimea setului.

➤ Prin calcularea valorilor procentuale ale fiecărei categorii de deșeuri este posibilă stabilirea deșeurilor cu pondere mare în vederea găsirii unor soluții de minimizare a acestora.

➤ Deșeurile normale cresc la creșterea mărimii setului, fiind influențate de configurația reperelor tipizate. În vederea reducerii mărimii deșeurilor normale se recomandă modificarea configurației reperelor componente care să conducă la cel mai bun factor de așezare teoretică, respectiv peste 85%.

➤ Deșeurile marginale și de tipar scad la creșterea mărimii setului, în condițiile utilizării pieilor cu aria suprafeței constantă (160 dm^2). Pentru o reducere și mai mare a deșeurilor marginale și de tipar se recomandă utilizarea de piei cu suprafață mai mare.

➤ Deșeurile prin punți cresc odată cu creșterea numărului de repere.

Concluziile enunțate sunt valabile în cazul concret studiat, pot fi generalizate și pentru alte tipuri de produse de încălțăminte după efectuarea unor studii asemănătoare.

REFERENCES

1. Mihai, A., Mălureanu, G., Harnagea, F., "Diversification of leather and leather substitute products" (in Romanian), *Annals of the Oradea University*, Fascicle of Textiles-Leather, vol. III, 127-137, May **2003**, Oradea.
2. Mihai, A., Curteza, A., Design of Leather Products, Performantica Publishing House, Iași, **2005**.
3. Mălureanu, G., Mihai, A., Fundamentals of Footwear Design (in Romanian), Performantica Publishing House, Iași, **2003**.
4. Volocariu, R.S., Contributions to Rationalization of the Footwear Manufacturing Process (in Romanian), PhD Thesis, Iași, **1999**.
5. Croitoru, D.F., Cocea, M., Harnagea, F., "Rationalization of Raw Material Consumption through Diversification of the Designed Footwear Product" (in Romanian), *Annals of the Oradea University*, Fascicle of Textiles-Leather, vol. III, 201-205, May **2003**, Oradea.
6. Harnagea, F., Mihai, A., "The Optimization of the Shoe Upper Patterns", *Annals of the Oradea University*, Fascicle of Management and Technological Engineering, vol. VII (XVII), Oradea University Publishing House, **2008**, 1468-1473.
7. Cocea, M., Using Computing Technology in the Leather and Leather Substitutes Industry (in Romanian), Tehnica Info Publishing House, Chișinău, Iași, **2000**.
8. Harnagea, F., "Aspect Concerning the Economical Consumption of the Leather During Footwear Upper Cutting", *Proceedings of the International Scientific Conference Unitech⁰⁶ Gabrovo*, vol. II, Gabrovo, Bulgaria, 24-25 November **2006**, 298-301.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COLLAGEN MATRICES OBTAINED AT DIFFERENT FREEZING TEMPERATURES

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATRICILOR DE COLAGEN OBȚINUTE LA DIFERITE TEMPERATURI DE ÎNGHEȚARE

Madalina Georgiana ALBU^{1*}, Anton FICAÎ², Adriana LUNGU³

¹INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, *albu_mada@yahoo.com*

²University Politehnica of Bucharest, 313 Spl. Independentei, Bucharest, Romania, *anton_ficai81@yahoo.com*

³University Politehnica of Bucharest, Department of Polymer Science and Technology, 149 Calea Victoriei, Bucharest, Romania, *adriana_lungu2006@yahoo.com*

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COLLAGEN MATRICES OBTAINED AT DIFFERENT FREEZING TEMPERATURES

ABSTRACT. Porous collagen matrices with defined physical, chemical and biological characteristics are interesting materials for tissue engineering and drug delivery systems. In this study type I collagen gels were cross-linked with glutaraldehyde and then dried using different freezing temperatures during the lyophilization process. The obtained matrices were analyzed by DSC, TGA/DTG, FT-IR and SEM. The results show that triple helical structure of collagen is preserved during the lyophilization process and the pore sizes of collagen structure depend on the freezing temperature.

KEY WORDS: collagen, freeze-drying, biomaterial, porosity.

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATRICELOR DE COLAGEN OBȚINUTE LA DIFERITE TEMPERATURI DE ÎNGHEȚARE

REZUMAT. Matricile poroase de colagen având caracteristici fizice, chimice și biologice bine definite sunt materiale de interes pentru ingineria tisulară și pentru sistemele de cedare a medicamentelor. În acest studiu, gelurile de colagen de tip I au fost reticulate cu glutaraldehidă și apoi uscate utilizând diferite temperaturi de înghețare în timpul procesului de liofilizare. Matricile obținute au fost analizate prin metodele DSC, TGA/DTG, FT-IR și SEM. Rezultatele demonstrează că structura triplu helicală a colagenului se păstrează în timpul procesului de liofilizare și dimensiunile porilor din structura colagenului depind de temperatura de înghețare.

CUVINTE CHEIE: colagen, liofilizare, biomaterial, porozitate.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE MATRICES DE COLLAGÈNE OBTENUES À DES TEMPÉRATURES DE CONGÉLATION DIFFÉRENTES

RÉSUMÉ. Les matrices poreuses de collagène ayant des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques définies sont intéressantes pour l'ingénierie tissulaire et les systèmes de distribution des médicaments. Dans cette étude, les gels de collagène de type I ont été réticulés avec du glutaraldéhyde, puis séchés en utilisant des températures de congélation différentes pendant le processus de lyophilisation. Les matrices obtenues ont été testées par DSC, TGA/DTG, FT-IR et MEB. Les résultats montrent que la structure en triple hélice de collagène est préservée pendant le processus de lyophilisation et la taille des pores de la structure du collagène dépend de la température de congélation.

MOTS CLÉS: collagène, lyophilisation, biomaterial, porosité.

INTRODUCTION

The use of collagen as biocompatible and bioresorbable biomaterial is well known both at international and national level. Irrespective of the progress in the field of biomaterials based on synthetic polymers, collagen remains one of the most important natural biomaterials for connective tissue prosthetic in which it is the main protein [1-9].

Collagen is the main structural protein of the majority of soft, hard and soft and rigid connective tissues (skin, bone, tendon, basal membrane, etc.),

INTRODUCERE

Utilizarea colagenului ca biomaterial biocompatibil și bioresorbabil este bine cunoscută pe plan național și internațional. Indiferent de progresul în domeniul biomaterialelor pe bază de polimeri sintetici, colagenul rămâne unul din cele mai importante biomateriale naturale pentru protezele pentru țesutul conjunctiv, în care acesta este principala proteină [1-9].

Colagenul este principala proteină structurală a majorității țesuturilor conjunctive moi, dure și a celor moi și rigide (piele, os, tendon, membrană bazală, etc.),

* Correspondence to: Madalina Georgiana ALBU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: *albu_mada@yahoo.com*

which mainly ensure the tissue's structural integrity [1, 10].

The main source of type I collagen is the dense connective tissue of animal skin. In order to use it as a biomaterial, the extracted collagen structure must be as close as possible to the native one characteristic for the collagen molecule [15].

Renaturation, chemical modification, compatibility with bioactive compounds, drying or conditioning in the final form are considered as key operations in the processes elaborated for obtaining biomaterials based on undenatured collagen [1].

Cross-linking lead to the formation of supplementary chemical bonds among collagen molecules and/or fibrils, increasing the mechanical and chemical stability and thus decreasing the biodegradability.

Chemical cross-linking consists in collagen's reaction with aldehydes, diisocyanates, carboimides, acyl-azide, polyepoxydes and polyphenolic compounds which leads to the formation of ionic or covalent bonds between molecules and fibrils.

Glutaraldehyde (GA) is one of the most used cross-linking agents due to its great efficiency in stabilization of collagen biomaterials. Cross-linking with GA involves reactions of aldehyde groups with the free -amino groups of lysine or hydroxylisine from the polypeptide chains [20].

The collagen-based biomaterials have a large variety of forms and applications, presented – together with the conditioning processes – in Table 1 [1, 16, 22].

care asigură integritatea structurală a țesutului [1, 10].

Principala sursă de collagen de tip I este țesutul conjunctiv dens al pielii animale. Pentru a fi utilizat ca biomaterial, structura de collagen extrasă trebuie să fie cât mai aproape de cea originală caracteristică moleculei de collagen [15].

Renaturarea, modificarea chimică, compatibilitatea cu compuși bioactivi, uscarea sau condiționarea în formă finală sunt considerate operațiuni cheie în procesele elaborate pentru a obține biomateriale pe bază de collagen nedenaturat [1].

Reticularea duce la formarea legăturilor chimice suplimentare între moleculele de collagen și/sau fibrile, sporind stabilitatea mecanică și chimică, și astfel diminuând biodegradabilitatea.

Reticularea chimică constă în reacția collagenului cu aldehyde, diizocanați, carboimide, acil-azide, compuși poliepoxicici și polifenolici care duc la formarea legăturilor ionice sau covalente între molecule și fibrile.

Glutaraldehyda (GA) este unul din cei mai utilizați agenți de reticulare datorită eficienței mari în stabilizarea biomaterialelor collagenice. Reticularea cu GA implică reacții ale grupelor aldehydice cu grupele -amină libere ale lizinei sau ale hidroxilizinei din lanțurile polipeptidice [20].

Biomaterialele pe bază de collagen au o mare varietate de forme și aplicații, prezentate – împreună cu procesele de condiționare – în Tabelul 1 [1, 16, 22].

Table 1: Physical forms, conditioning processes and applications of collagen biomaterials [1, 16, 22]
 Tabelul 1: Forme fizice, procese de condiționare și aplicații ale biomaterialelor colagenice [1, 16, 22]

Biomaterial form <i>Forma biomaterialului</i>	Conditioning process <i>Proces de condiționare</i>	Medical applications <i>Aplicații medicale</i>
Gels/hydrogels <i>Geluri/filme</i>	Chemical and physical modifications (cross-linking) <i>Modificări chimice și fizice (reticulare)</i>	- Supports for the release both of drugs and bioactive substances; - <i>Suporturi pentru cedarea medicamentelor și a substanțelor bioactive;</i> - Injectables into ocular vitreous body or under the skin; - <i>Injectabile în corpul vitros ocular sau subcutanat;</i> - Cosmetics. - <i>Cosmetice.</i>
Membranes/films <i>Membrane/filme</i>	Free drying <i>Uscare liberă</i>	- Dialysis membranes; - <i>Membrane pentru dializă;</i> - Antiadhesion membranes; - <i>Membrane antiadezive;</i> - Drug delivery systems; - <i>Sisteme de cedare a medicamentelor;</i> - Patches; - <i>Plasturi;</i> - Guided tissue regeneration membranes. - <i>Membrane pentru regenerarea tisulară dirijată.</i>
Spongy (matrices, fibres) <i>Bureți spongioși (matrice, fibre)</i>	Reorganization, lyophilisation <i>Reorganizare, liofilizare</i>	- Burn dressings; - <i>Pansamente pentru arsuri;</i> - Haemostatics; - <i>Hemostatice;</i> - Three-dimensional cell culture scaffold. - <i>Schelet tridimensional pentru culturi de celule.</i>
Sutures <i>Suturi</i>	Extrusion, free drying <i>Extrudere, uscare liberă</i>	- Surgery sutures. - <i>Suturi pentru operații chirurgicale.</i>
Tubes <i>Tuburi</i>	Free drying, lyophilisation <i>Uscare liberă, liofilizare</i>	- Nerve and sanguine vessel regeneration. - <i>Regenerarea nervilor și a vaselor sanguine.</i>
Composites <i>Compozite</i>	Free drying, lyophilisation <i>Uscare liberă, liofilizare</i>	- Drug delivery systems. - <i>Sisteme de cedare a medicamentelor.</i>
- Collagen-synthetic polymer - <i>Colagen-polimer sintetic</i>		- Vascular regeneration; - <i>Regenerare vasculară;</i> - Skin regeneration; - <i>Regenerarea pielii;</i> - Wound dressings. - <i>Pansamente pentru răni.</i>
- Collagen-natural polymer - <i>Colagen-polimer natural</i> - Collagen-ceramics - <i>Colagen-ceramică</i>		- Soft tissue regeneration. - <i>Regenerarea țesutului moale.</i> - Bone filler materials; - <i>Materiale pentru reconstrucție osoasă;</i> - Hard tissue regeneration. - <i>Regenerarea țesuturilor dure.</i>

Porous scaffolds have been used extensively in tissue engineering to provide a three-dimensional structure for both *in vitro* studies of cell-scaffold interactions and tissue synthesis, as well as *in vivo* studies of induced tissue and organ regeneration [23].

Pore structure is an essential consideration in the development of scaffolds for tissue engineering. Pores must be interconnected to allow for cell growth, migration and nutrient flow. If pores are too small, cell migration is limited, resulting in the formation of a cellular capsule around the edges of the scaffold. Conversely, if pores are too large there is a decrease in surface area limiting cell adhesion [24].

The objective of this study was to develop a method to produce a more uniform collagen matrix. We used freeze-drying (lyophilization) process as method of obtaining collagen matrices. In order to vary porosity of matrices we modified freezing rates during freeze-drying process. The obtained collagen matrices were characterized by FT-IR spectroscopy, thermal analysis (TGA/DTG and DSC) and scanning electron microscopy.

MATERIALS AND METHODS

Collagen gel was obtained from bovine skin using the protocol that has been previously described [25]. Collagen gel having 1.4 % collagen, pH 7.4 has cross-linked with 0.25% glutaraldehyde (Merck, Germany) (reported to dry substance). This concentration was chosen as a result of many tests of biocompatibility of such collagen matrices [26].

The collagen gels were freeze-dried using the Delta 2-24 LSC Christ (Germany) freeze-dryer varying the freezing temperature. The collagen gels were cast in polystyrene Petri dishes of 3 cm diameter at 20°C. They were frozen at 0, -10, -20, -30 and -40°C and kept at this temperature for 4 h, then were heated with 1°C/hour (40 h) at 0.12 mbar and then heated (4 h) to 30°C at 0.01 mbar.

The ATR-FTIR spectra were recorded on a VERTEX 70 BRUCKER spectrometer. All FTIR measurements were performed in an ATR-FTIR cell on Ge crystal, at room temperature. The spectra were recorded using 32 scans with a resolution of 4 cm⁻¹ in 600-4000 cm⁻¹

Suporturile poroase (matricile) sunt folosite extensiv în ingineria tisulară pentru a oferi o structură tridimensională atât pentru studiile *in vitro* ale interacțiunilor celulă-schelet și a sintezei tisulare, cât și în studiile *in vivo* ale țesuturilor induse și ale regenerării de organe [23].

Structura porilor este un element esențial în dezvoltarea scheletelor pentru ingineria tisulară. Porii trebuie să fie interconectați pentru a permite creșterea și migrarea celulelor, precum și fluxul de nutrienți. Dacă porii sunt prea mici, migrarea celulelor este limitată, având ca rezultat formarea unei capsule celulare în jurul marginilor suportului. Invers, dacă porii sunt prea mari, are loc o scădere a suprafeței, limitând adeziunea celulară [24].

Obiectivul acestui studiu a fost dezvoltarea unei metode pentru obținerea unei matrici de collagen mai uniformă. S-a utilizat procesul de uscare prin liofilizare ca metodă de obținere a matricilor de collagen. Pentru a varia porozitatea matricilor, s-au modificat vitezele de înghețare din timpul procesului de liofilizare. Matricile de collagen obținute au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR, analiză termică (TGA/DTG și DSC) și microscopie electronică de baleiaj (SEM).

MATERIALE ȘI METODE

Gelul de collagen a fost obținut din piele bovină utilizând protocolul descris mai înainte [25]. Gelul de collagen având 1,4 % collagen, pH de 7,4 a fost reticulat cu 0,25% glutaraldehidă (Merck, Germania) (în raport cu substanța uscată). Această concentrație a fost aleasă în urma mai multor teste de biocompatibilitate ale matricilor de collagen de acest fel [26].

Gelurile de collagen au fost uscate prin congelare utilizând liofilizatorul Delta 2-24 LSC Christ (Germania) variind temperatura de înghețare. Gelurile de collagen au fost turnate în cutii Petri din polistiren cu diametrul de 3 cm la 20°C, apoi au fost congelate la 0, -10, -20, -30 și -40°C, și păstrate la această temperatură timp de 4 h, apoi au fost încălzite cu 1°C/oră (40 h) la 0,12 mbar și apoi încălzite (4 h) la 30°C la 0,01 mbar.

Spectrele ATR-FTIR au fost înregistrate cu un spectrometru VERTEX 70 BRUCKER. Toate măsurătorile FTIR au fost efectuate într-o celulă ATR-FTIR pe un cristal de Ge, la temperatura camerei. Spectrele au fost

region.

The DSC curves of collagen matrices were recorded on a Netzch equipment, under nitrogen atmosphere, within the temperature range 25-250°C, using a heating rate of 10°C/min. The TGA curves were recorded on a Q500 TA instrument at 10°C/min heating rate, from 25°C to 150°C, under nitrogen atmosphere.

The scanning electron microscopic (SEM) images were recorded using a Hitachi S-2600N scanning electron microscope with EDX spindle and a resolution of up to 4 nm (at 25 kV, in high vacuum when secondary electron detector was used) and a 15-300x magnification (accelerating voltage from 0.5 kV to 30 kV).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Collagen matrices – macro-, micro- or nanoporous structures are obtained by freeze-drying of collagen solutions/gels [24, 25]. These can be chemically cross-linked to stabilize the structure. Cross-linking can be made either in gel phase or in dry state, after freeze-drying. The matrix porous structure depends significantly on collagen concentration. Other factors which contribute to the porous structure are: freezing rate, size of gel fibrils and the presence or absence of other polymers [26]. The obtained matrices have pore sizes ranging between 50 and 1500 μm and apparent density of 0.05-0.30 g/cm³ [16].

Freeze-drying is an advantageous conditioning technique which consists of drying frozen samples by ice sublimation into vacuum. The freeze-drying process of collagen gels/solutions takes place in two steps: fast freezing followed by drying. First the free water is removed, and then the water bound to the collagen polar groups [16]. Pores take the place of ice crystals and collagen renaturates forming fibrils and fibres. The biomaterials obtained are spongy; they are called matrices and have properties similar to the extracellular matrix [1].

Also, we use this technique of drying because low temperatures protect the active material during processing, freeze-drying is a process approved by regulatory authorities, freeze-drying can be performed under sterile conditions, the dried product can be rapidly rehydrated [27].

Înregistrate utilizând 32 de scanări cu rezoluția de 4 cm⁻¹ în regiunea 600-4000 cm⁻¹.

Curbele DSC ale matricilor de collagen au fost înregistrate cu un aparat Netzch, în atmosferă de azot, în intervalul de temperatură 25-250°C, utilizând o viteză de încălzire de 10°C/min. Curbele TGA au fost înregistrate cu un aparat Q500 TA la viteza de încălzire de 10°C/min, de la 25°C la 150°C, în atmosferă de azot.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) au fost înregistrate utilizând un microscop electronic de baleiaj Hitachi S-2600N cu analizor EDX și o rezoluție de până la 4 nm (la 25 kV, în vid când s-a utilizat detectorul electronic secundar) și cu mărire de 15-300 x (tensiune de accelerare de la 0,5 kV la 30 kV).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Matricile de collagen – macrostructuri, microstructuri sau structuri nanoporoase sunt obținute prin liofilizarea soluțiilor/gelurilor de collagen [24, 25]. Acestea pot fi reticulate chimic pentru a stabili structura. Reticularea poate fi efectuată fie în faza de gel, fie în stare uscată, după liofilizare. Structura poroasă a matricei depinde foarte mult de concentrația de collagen. Alți factori care contribuie la structura poroasă sunt: viteza de congelare, dimensiunea fibrilelor în gel și prezența sau absența altor polimeri [26]. Matricile obținute au pori de dimensiuni cuprinse între 50 și 1500 μm și densitatea aparentă de 0,05-0,30 g/cm³ [16].

Liofilizarea este o tehnică de condiționare avantajoasă care constă în uscarea probelor congelate prin sublimarea gheții în vid. Procesul de liofilizare a soluțiilor/gelurilor de collagen are loc în două etape: congelarea rapidă urmată de uscare. Mai întâi se îndepărtează apa liberă, apoi cea legată de grupele polare ale collagenului [16]. Pori se formează în locul cristalelor de gheață și collagenul se renaturează formând fibrile și fibre. Biomaterialele obținute sunt spongioase, se numesc matrici și au proprietăți similare matricei extracelulare [1].

De asemenea, această tehnică de uscare se utilizează deoarece temperaturile joase protejează materialul activ în timpul prelucrării; liofilizarea este un proces aprobat de autoritățile de reglementare;

The freeze-drying consists of a sequence of three distinct processes:

1. cooling below the freezing temperature T_f ;
2. sublimation of ice at subfreezing temperature, usually performed under reduced pressure;
3. the removal of residual, unfrozen water from the solidified solution.

The whole process can thus be divided into five distinct stages:

1. the solution, suitably formulated, is frozen on refrigerated shelves;
2. the chamber pressure is reduced to the desired value and the ice is sublimed by the supply of heat to the product, and water vapours are removed from the chamber and condensed as ice; (primary drying);
3. the remaining unfrozen water trapped in the product is removed by further warming at a controlled rate; (secondary drying);
4. the containers are sealed and removed from the drier;
5. the condenser is heated to melt and remove the collected ice.

Figure 1 shows the freeze-drying graph chart according to the pre-established program.

lioofilizarea poate fi efectuată în condiții sterile, produsul uscat putând fi rehidratat rapid [27].

Liofilizarea constă într-o secvență de trei procese distincte:

1. răcirea sub temperatura de înghețare T_f ;
2. sublimarea gheții sub temperatura de înghețare, de obicei efectuată la presiune redusă;
3. îndepărtarea apei reziduale, necongelate din soluția solidificată.

Întregul proces poate fi împărțit în cinci etape distincte:

1. soluția, corect formulată, este congelată pe rafturi frigorifice;
2. presiunea camerei este redusă la valoarea dorită și gheața este sublimată prin furnizarea de căldură produsului, iar vaporii de apă sunt eliminați din cameră și condensați sub formă de gheață; (uscare primară);
3. apa necongelată rămasă în produs este îndepărtată încălzind în continuare la viteză controlată (uscare secundară);
4. vasele sunt sigilate și îndepărtate din liofilizator;
5. condensatorul este încălzit până la topire și gheața colectată este îndepărtată.

Figura 1 indică graficul procesului de liofilizare conform programului prestabilit.

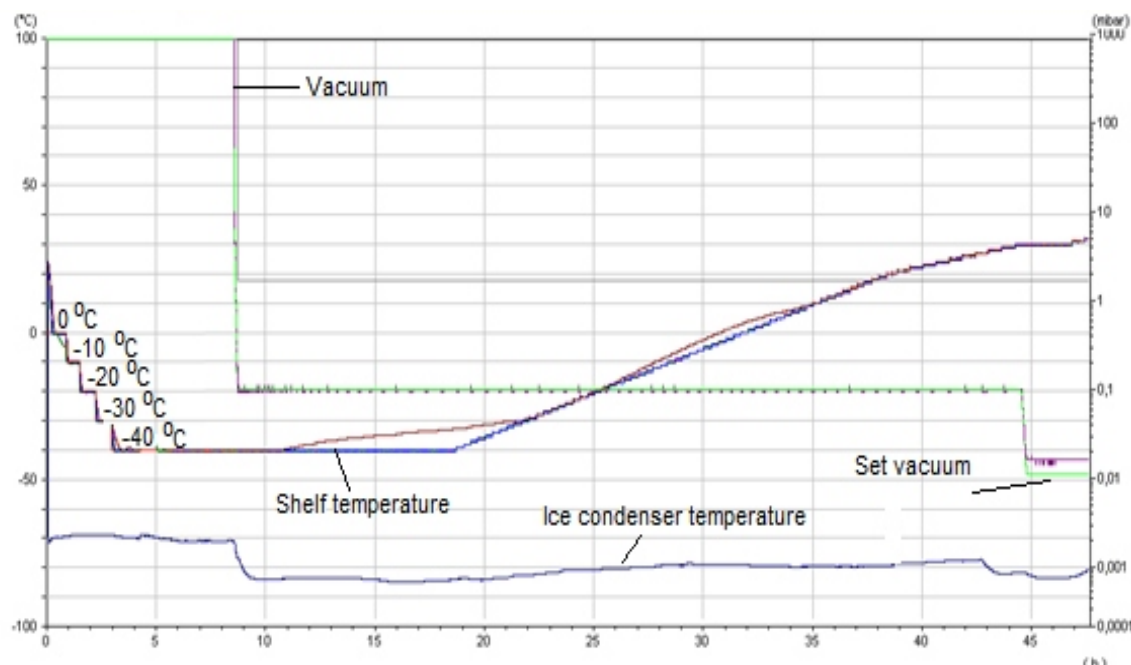


Figure 1. Graph chart of freeze-drying process

Figura 1. Graficul procesului de liofilizare

As we can see in Figure 1, the process is controlled by three parameters: temperature, pressure and time.

In order to know if the collagen kept the structure during the freeze-drying process the FT-IR spectroscopy and thermal analyses were performed for only one sample because all samples have the same composition.

Triple helical structure characteristic for the collagen molecule is a rigid one because of the strong hydrogen bonds existing between the hydroxyl groups of hydroxyproline and amine groups of glycine which lead to the formation of a fibrous crystalline zone embedded into an amorphous matrix [28].

Given the collagen biphasic structure, two successive endothermic processes are highlighted when temperature increases: the first (I) consists of collagen dehydration, which takes place within the temperature range 25-125°C and refers to the amorphous zone, and the second one (II) in crystalline (rigid) melting zone, taking place between about 210 and 250°C, which is followed by the dried collagen thermal degradation or oxidation [29, 30], depending on the environment – inert or air – in which the heating takes place.

Collagen hydrothermal stability is given by the shrinkage temperature, also named denaturation temperature, which measures the temperature of transition of collagen molecule conformation from triple helix to statistic coil [16].

Figure 2 shows the DSC curve for collagen matrix in nitrogen flow. The shrinkage temperature is 77.2°C, indicating good hydrothermal stability of the sample.

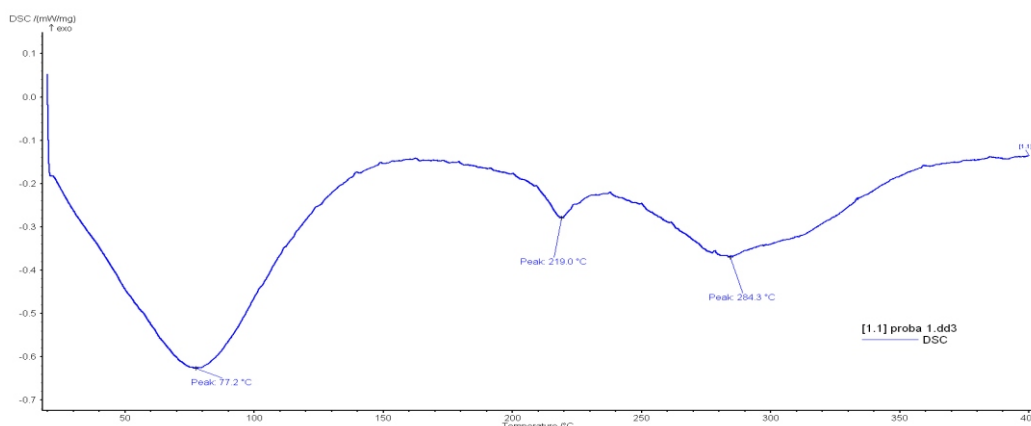


Figure 2. DSC curve for the collagen matrix
Figura 2. Curba DSC pentru matricea de collagen

După cum se poate vedea în Figura 1, procesul este controlat de 3 parametri: temperatura, presiunea și timpul.

Pentru a ști dacă collagenul și-a păstrat structura în timpul procesului de liofilizare, au fost efectuate spectroscopia FT-IR și analizele termice pentru o singură probă, deoarece toate probele au aceeași compoziție.

Structura triplu elicoidală caracteristică moleculei de collagen este una rigidă datorită legăturilor puternice de hidrogen existente între grupările hidroxil ale hidroxiprolinei și ale grupărilor amino ale glicinei care duc la formarea unei zone cristaline fibroase încorporată într-o matrice amorfă [28].

Având structura bifazică a collagenului, două procese endotermice succesive sunt evidențiate când crește temperatura: primul (I) constă în deshidratarea collagenului, care are loc în intervalul de temperatură 25-125°C și se referă la zona amorfă, și al doilea (II) în zona cristalină (rigidă) de topire, având loc între 210 și 250°C, urmată de degradarea termică a collagenului uscat sau oxidare [29, 30], în funcție de mediul – inert sau aer – în care are loc încălzirea.

Stabilitatea hidrotermică a collagenului este dată de temperatura de contracție, numită și temperatură de denaturare, care măsoară temperatura de tranziție a conformației moleculei de collagen de la triplu helix la ghem statistic [16].

Figura 2 arată curba DSC pentru matricea de collagen în flux de azot. Temperatura de contracție este 77,2°C, indicând o bună stabilitate hidrotermică a probei.

Melting temperature is a measure of the strength of bonds between the collagen triple helices. DSC curve in nitrogen atmosphere for the matrix, represented in Figure 2, shows that under gradual heating two types of processes take place: initial dehydration followed by the actual melting process. The melting temperature is 219°C.

TGA and DTG analyses (Figure 3) are ascribed to the evaporation of water corresponding to 5% of weight loss below 37°C.

Temperatura de topire este o măsură a puterii legăturilor dintre triplu helixurile collagenului. Curba DSC în atmosferă de azot pentru matrice, reprezentată în Figura 2, arată că la încălzire treptată, au loc două tipuri de procese: deshidratare inițială urmată de procesul de topire propriu-zis. Temperatura de topire este 219°C.

Analizele TGA și DTG (Figura 3) sunt atribuite evaporării apei corespunzând unei pierderi de greutate de 5% sub 37°C.

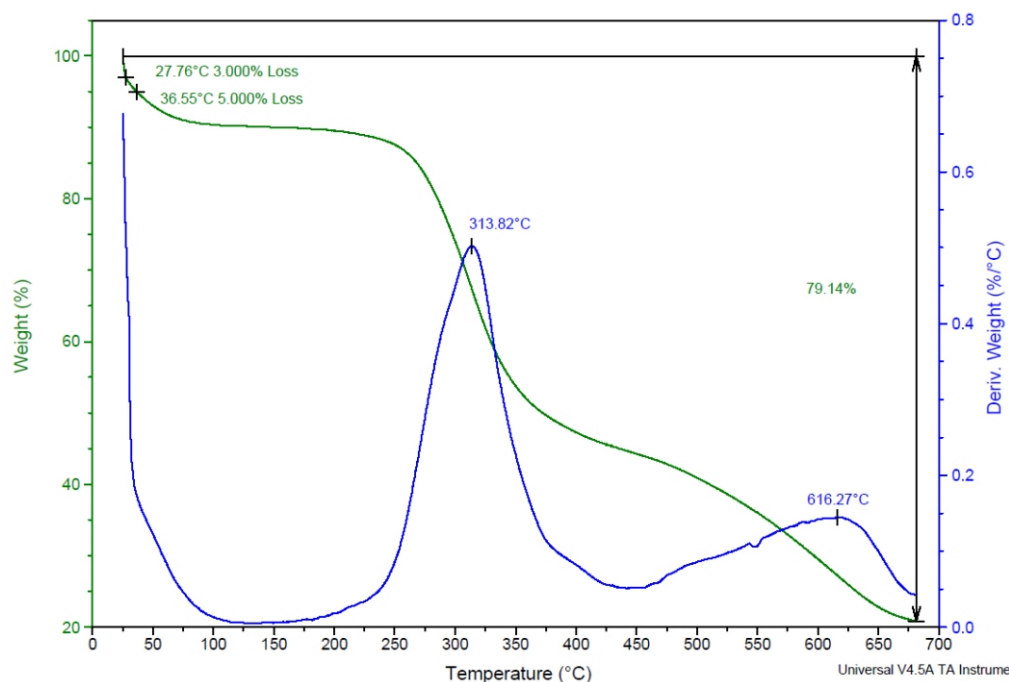


Figure 3. TGA/DTG curves for the collagen matrix
Figura 3. Curbele TGA/DTG pentru matricea de collagen

When increasing the temperature the weight residues started to decline sharply at around 300°C due to thermal degradation. The predominant peak on the DTG curves for the collagen matrix is 313.8°C. The weight loss at 700°C is 79.14%.

The characteristic peaks of collagen are: 3318 cm^{-1} (amide A), 2926 cm^{-1} (amide B), 1669 cm^{-1} (amide I), 1553 cm^{-1} (amide II) and 1240 cm^{-1} (amide III) as shown in Figure 4 for the collagen matrix, values in agreement with the literature data [31, 32].

Odată cu creșterea temperaturii, reziduurile de greutate au început să scadă brusc la aproximativ 300°C datorită degradării termice. Vârful predominant la curbele DTG pentru matricea de collagen este 313,8°C. Pierdere de greutate la 700°C este de 79,14%.

Benzile FT-IR caracteristice collagenului sunt: 3318 cm^{-1} (amida A), 2926 cm^{-1} (amida B), 1669 cm^{-1} (amida I), 1553 cm^{-1} (amida II) și 1240 cm^{-1} (amida III), după cum sunt indicate în Figura 4 pentru matricea de collagen; valorile sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate [31, 32].

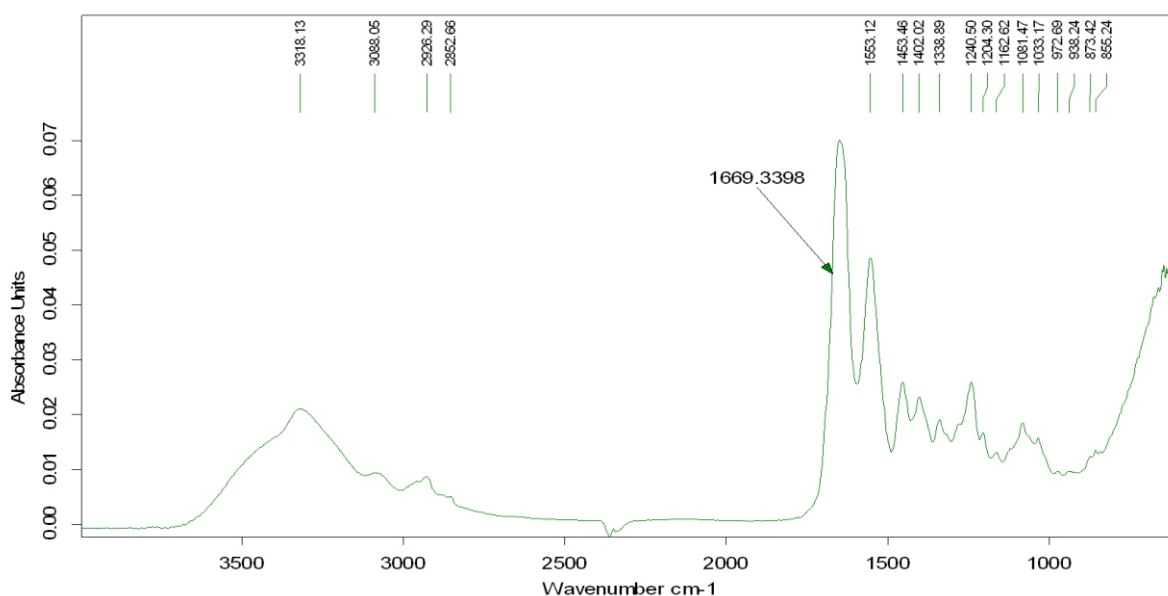


Figure 4. FT-IR spectra for the collagen matrix
 Figura 4. Spectrele FT-IR pentru matricea de collagen

The characteristic collagen bands indicate that triple helix structure was preserved in all the samples. Both DSC and TGA/DTG analyses suggested that the collagen matrix is one with decreased degradation rate.

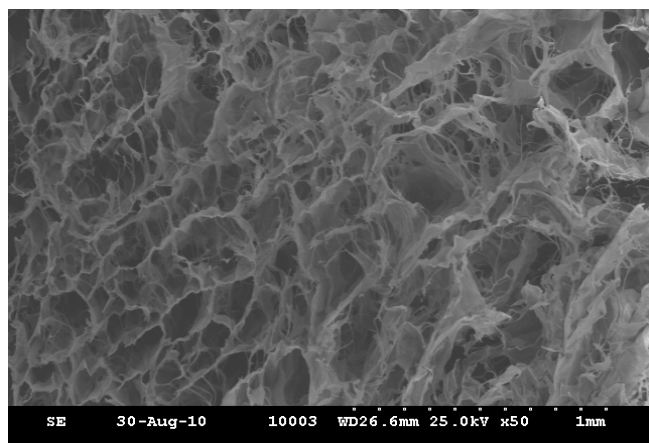
The collagen matrix morphological structure is important, influencing the hydrophilicity, degradation properties and interaction with cells. Matrix morphology was determined by pore shape and size through scanning electron microscopy.

Figure 5 a, b, c, d, e shows the SEM images obtained for collagen matrices obtained by different temperature of freezing during the freeze-drying process.

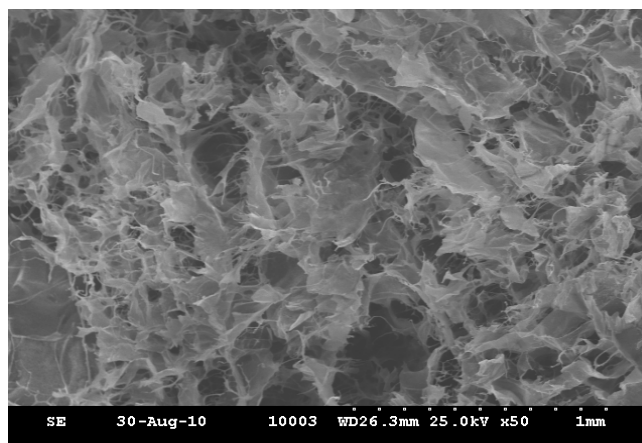
Benzile caracteristice ale collagenului indică faptul că structura triplu helicoidală s-a păstrat la toate probele. Analizele DSC și TGA/DTG sugerează că matricea de collagen are o viteză de degradare scăzută.

Structura morfologică a matricei de collagen este importantă, influențând hidrofilia, proprietățile de degradare și interacțiunea cu celulele. Morfologia matricei a fost determinată de forma și dimensiunea porilor prin microscopia electronică de baleiaj.

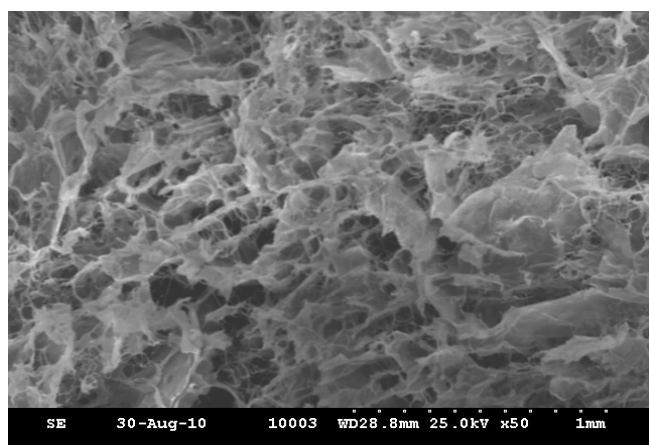
Figura 5 a, b, c, d, e arată imaginile SEM realizate pentru matricele de collagen obținute prin diferite temperaturi de înghețare în timpul procesului de liofilizare.



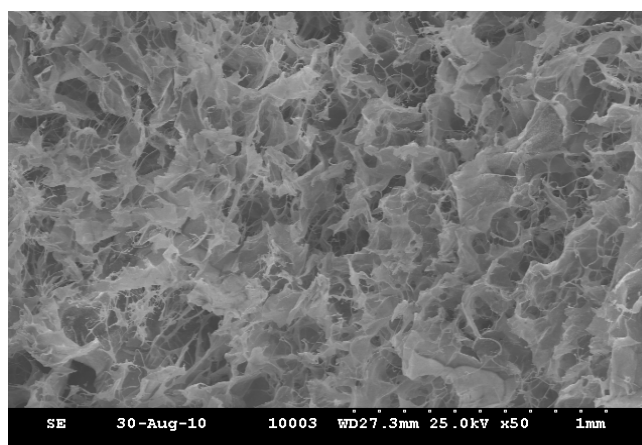
a)



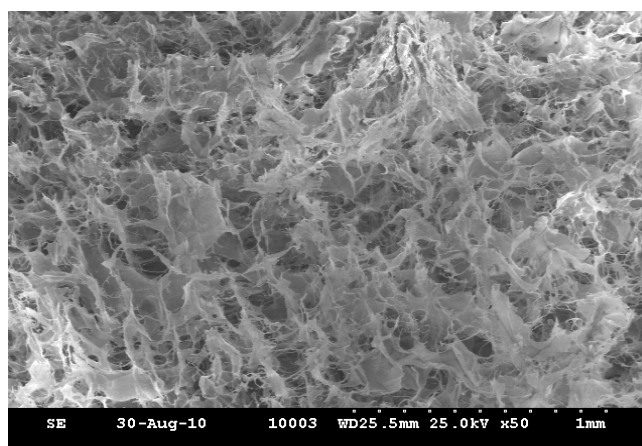
b)



c)



d)



e)

Figure 5. SEM image of collagen matrices obtained at:
a) 0°C; b) -10°C; c) -20°C; d) -30°C; e) -40°C freezing temperature, 50x magnification
Figura 5. Imagini SEM ale matricelor de collagen obținute la temperaturi de înghețare de:
a) 0°C; b) -10°C; c) -20°C; d) -30°C; e) -40°C, mărire 50x

The matrix morphology was investigated by pore size measuring using scanning electron microscopy. Images from Figure 5 show differences between pore sizes of collagen matrices obtained at: 0, -10, -20, -30 and -40°C freezing temperature.

Comparing the SEM images from Figure 5 it can be noticed that lower freezing temperature produces more homogeneous samples than high freezing temperature. High differences of pore sizes and shape

Morfologia matricei a fost investigată prin măsurarea dimensiunilor porilor utilizând microscopia electronică de baleiaj. Imaginile din Figura 5 arată diferențe între dimensiunile porilor din matricele de collagen obținute la temperaturi de înghețare de 0, -10, -20, -30 și -40°C.

Comparând imaginile SEM din Figura 5, se poate observa că temperaturile de înghețare mai mici produc probe mai omogene decât temperaturile de înghețare

appear between matrix frozen at 0 and -40°C. The most homogeneous structure of matrix with the smallest pore sizes is the one frozen at -40°C. The smallest pore sizes were recorded for matrices obtained at the lowest temperature of freezing.

CONCLUSIONS

Collagen matrices with different pore sizes can be produced by lyophilization with the use of a constant freezing temperature. The matrices preserved their triple helical structure during lyophilization process. This is demonstrated by hydrothermal stability and by the characteristic collagen bands. The most homogeneous structure of matrix with the smallest pore sizes is the one frozen at -40°C. These results indicate that significantly more uniform porous scaffolds can be manufactured for use in drug (essential oils) delivery systems using a constant freezing rate freezing technique.

Acknowledgements

This research was financially supported by Bilateral Cooperation Romania – Turkey project no. 377/2010 from ANCS.

REFERENCES

1. Trandafir, V., Popescu, G., Albu, M.G., Iovu, H., Georgescu, M., Collagen-based Bioproducts, Ars Docendi, Bucharest, **2007**.
2. Yannas, I.V., Lee, E., Orgill, D.P., Skrabut, E.M., Murphy, G.F., "Synthesis and Characterization of a Model Extracellular Matrix that Induces Partial Regeneration of Adult Mammalian Skin", *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **1989**, 86, 933-7.
3. Freyman, T.M., Yannas, I.V., Gibson, L.J., "Cellular Materials as Porous Scaffolds for Tissue Engineering", *Prog. Mat. Sci.*, **2001**, 46, 273-82.
4. Schoof, H., Apel, J., Heschel, I., Rau, G., "Control of Pore Structure and Size in Freeze-dried Collagen Sponges", *J. Biomed. Mater. Res.*, **2001**, 58, 352-7.
5. Yannas, I.V., Tissue and Organ Regeneration in Adults, Springer, New York, **2001**.
6. Yannas, I.V., "Biologically Active Analogs of the Extracellular Matrix – Artificial Skin and Nerves", *Angewandte Chemie-Int. Ed.*, **1990**, 29, 20-35.

ridicate. Diferențe majore între dimensiunile și formele porilor apar între matricea congelată la 0 și la -40°C. Cea mai omogenă structură a matricei cu cele mai mici dimensiuni ale porilor este cea congelată la -40°C. Cele mai mici dimensiuni ale porilor au fost înregistrate pentru matricea obținută la cea mai mică temperatură de înghețare.

CONCLUZII

Matricile de colagen cu pori de dimensiuni diferite pot fi realizate prin liofilizare utilizând o temperatură de înghețare constantă. Matricile și-au păstrat structura triplu helicoidală în timpul procesului de liofilizare. Acest fapt este demonstrat de stabilitatea hidrotermică și de benzile caracteristice ale collagenului. Cea mai omogenă structură a matricei cu cele mai mici dimensiuni ale porilor este cea congelată la -40°C. Aceste rezultate arată că pot fi realizate matrici poroase mult mai uniforme pentru sistemele de cedare a medicamentelor (uleiuri esențiale) utilizând o tehnică de congelare cu viteză de înghețare constantă.

Mulțumiri

Această cercetare a fost susținută financiar de Cooperarea Bilaterală România – Turcia, proiect nr. 377/2010 din ANCS.

7. Howe, A., Aplin, A.E., Alahari, S.K., Juliano, R.L., "Integrin Signaling and Cell Growth Control", *Curr. Opin. Cell Biol.*, **1998**, 10, 220-31.
8. van Tienen, T.G., Heijkants, R.G.J.C., Buma, P., de Groot, J.H., Pennings, A.J., Veth, R.P.H., "Tissue Ingrowth and Degradation of Two Biodegradable Porous Polymers with Different Porosities and Pore Sizes", *Biomaterials*, **2002**, 23, 1731-8.
9. Gelse, K., Poschl, E., Aigner, T., "Collagens – Structure, Function, and Biosynthesis", *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2003**, 55, 1531-46.
10. Ramachandran, G.N., "Structure of Collagen at the Molecular Level", in *Treatise on Collagen*, ed. Ramachandran, G.N., Academic Press, London, **1967**.
11. Prockop, D.J., Kivirikko, K.I., "Collagens: Molecular Biology, Diseases, and Potential for Therapy", *Ann. Rev. Biochem.*, **1995**, 64, 403-34.
12. Burjanadze, T.V., "Thermodynamic Substantiation of Water-bridged Collagen Structure", *Biopolymers*, **1992**, 32, 941-9.
13. Bella, J., Brodsky, B., Berman, H.N., "Hydration Structure of a Collagen Peptide", *Structure*, **1995**, 3, 893-906.
14. Iordăchescu, D., Câmpian A., Stan, C., "Extracellular Matrix Modeling. Applications in Tissue Engineering", Pro-Transilvania, Bucharest, **2004**.
15. Miyata, T., Patent No. US 4260228, **1981**.
16. Park, J.B. *Biomaterials: Principles and Application*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
17. Leca, M., Trandafir, V., Albu, M., "Preparation and Characterization of some Collagen Gels and Matrices", „*Ovidius*” *Annals of Medicine Sci. – Pharmacy*, **2003**, 1, 84-92.
18. Wallace, D.G., Rosenblatt, J., "Collagen Gel Systems for Sustained Delivery and Tissue Engineering", *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2003**, 55, 1631-49.
19. Li, S.T., Golub, E., Katz, E.P., "An Electrostatic Side Chain Complimentarity in Collagen Fibrils", *J. Mol. Biol.*, **1975**, 98, 835-9.
20. Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N., "Mechanical and Thermal Properties of Gelatin Films at Different Degrees of Glutaraldehyde Crosslinking", *Biomaterials*, **2001**, 22, 763-8.
21. Gustavsson, H., *The Chemistry of Tanning Processes*, New York, Academic Press, **1956**.
22. Miyata, T., Taira, T., "Collagen Engineering for Biomaterial Use", *Clin. Mater.*, **1992**, 9, 139-48.
23. O'Brien, F.J., Harley, B.A., Yannas, I.V., Gibson, L., "Influence of Freezing Rate on Pore Structure in Freeze-dried Collagen-GAG Scaffolds", *Biomaterials*, **2004**, 25, 1077-86.
24. Murphy, C.M., Haugh, M.G., O'Brien, F.J., "The Effect of Mean Pore Size on Cell Attachment, Proliferation and Migration in Collagen–Glycosaminoglycan Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Biomaterials*, **2010**, 31, 461-6.
25. Albu, M.G., "Collagen Gels and Matrices with Different Hydration Degrees and Cvasolid Structure for Biomedical Applications", Doctoral Thesis, University of Bucharest, **2009**.
26. Titorencu, I., Albu, M.G., Giurginca, M., Jinga, V., Antoniac, I., Trandafir, V., Cotrut, C., Miculescu, F., Simionescu, M., "In vitro Biocompatibility of Human Endothelial Cells with Collagen-Doxycycline Matrices", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2010**, 522, 82-96.
27. Franks, F., Auffret, T., *Freeze-drying of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals*, RCS Publishing, **2008**.
28. Popescu, C., Budrugaec, P., Wortmann, F.-J., Miu, L., Demco, D.E., Baias, M., "Assessment of Collagen-based Materials which are Supports of Cultural and Historical Objects", *Polym. Degrad., Stabil.*, **2008**, 93, 976-82.
29. Budrugaec, P., Trandafir, V., Albu, M.G., "The Effect of the Hydration Degree on the Hydrothermal and Thermo-oxidative Stability of some Collagenous Matrices", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2003**, 72, 581-5.
30. Miu, L., Chelaru, C., Vîlsan, M., Plavan, V., "Leather Evaluation by Optical Microscopy Methods", *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9(2), 75-86.
31. Albu, M.G., Ghica, M.V., Giurginca, M., Trandafir, V., Popa, L., Cotruț, C., "Spectral Characteristics and Antioxidant Properties of Tannic Acid Immobilized in Drug Delivery Systems", *Rev. Chim. (Bucharest)*, **2009**, 60, 666-72.
32. Sionkowska, A., Wisniewski, M., Skopinska, J., Kennedy, C.J., Wess, T.J., "The Photochemical Stability of Collagen-chitosan Blends", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, 162, 545-54.

CHARACTERISTICS OF SILICONE RUBBER BLENDS

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC SILICONIC

Maria Daniela STELESCU*

National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St.,
Bucharest, Romania, dmstelescu@yahoo.com

CHARACTERISTICS OF SILICONE RUBBER BLENDS

ABSTRACT. In this paper, characteristics of silicone rubber blends cross-linked with various cross-linking systems based on benzoyl peroxide and benzoyl peroxide in the presence of the triallylcyanurate (TAC) coagent were analyzed. For analyzed samples, physical-mechanical properties, rheologic characteristics, gel fraction and cross-link density were determined.

KEYWORDS: silicone rubber, cross-linking, peroxide, triallylcyanurate.

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC SILICONIC

REZUMAT. În această lucrare s-au analizat caracteristicile unor amestecuri de cauciuc siliconic reticulate cu diferite sisteme de reticulare pe bază de peroxid de benzoil, respectiv peroxid de benzoil în prezența coagentului triililcianurat (TAC). Pentru probele analizate s-au determinat proprietățile fizico-mecanice, caracteristicile reologice, fracția de gel și densitatea de reticulare.

CUVINTE CHEIE: cauciuc siliconic, reticulare, peroxid, triililcianurat.

CARACTÉRISTIQUES DES MÉLANGES DE CAOUTCHOUC DE SILICONE

RÉSUMÉ. Dans cet article on a analysé les caractéristiques des mélanges de caoutchouc de silicone réticulés avec des systèmes de réticulation différents à base de peroxyde de benzoyle et de peroxyde de benzoyle en présence du co-agent triallyl cyanurate (TAC). Pour les échantillons analysés on a déterminé les propriétés physico-mécaniques, les caractéristiques rhéologiques, la fraction de gel et la densité de réticulation.

MOTS CLÉS: caoutchouc de silicone, réticulation, peroxyde, triallyl cyanurate.

INTRODUCTION

Silicone elastomers are a type of polymers with remarkable characteristics, due to the wide range of temperatures in which they can be used, from -100°C to +315°C, to which are added high resistance to petroleum products with high aniline point, to solvents and weather, as well as easiness of obtaining them for various industrial purposes [1-7].

The most important stage in the rubber processing technology is vulcanization / cross-linking. During vulcanization / cross-linking, rubber molecules with chain configuration are linked by chemical bridges / bonds, and the rubber mass turns from its plastic mass into is elastic one. Silicone rubber does not cross-link by means of sulfur. The main cross-linking methods used to obtain finished silicone rubber products are: (i) the use of silico-organic compounds in the presence of metallic catalysts, (ii) with peroxides or (iii) the exposure to high energy irradiation [8].

In this paper characteristics of silicone rubber blends cross-linked with various cross-linking systems based on benzoyl peroxide and benzoyl peroxide in the

INTRODUCERE

Elastomerii siliconici reprezintă un tip de polimeri cu caracteristici deosebite, datorită domeniului larg de temperaturi în care pot fi utilizați, de la -100°C până la +315°C, la care se adaugă rezistența ridicată la produse petroliere cu punct de anilină ridicat, la solvenți și intemperii, ca și ușurința de formare a acestora pentru diferite scopuri industriale [1-7].

Cea mai importantă etapă din tehnologia de prelucrare a cauciucului este vulcanizarea / reticularea. În timpul vulcanizării / reticulării, moleculele cu configurație de lanț ale cauciucului se leagă între ele prin punți / legături chimice, iar masa de cauciuc trece din forma sa plastică în cea elastică. Cauciucul siliconic nu reticulează cu ajutorul sulfurului. Principalele metode de reticulare utilizate pentru obținerea produselor finite de cauciuc siliconic sunt: (i) utilizarea compușilor silico-organici în prezența unor catalizatori metalici, (ii) cu peroxizi sau (iii) expunerea la radiații de înaltă energie [8].

În această lucrare s-au analizat caracteristicile unor amestecuri de cauciuc siliconic reticulate utilizând diferite sisteme de reticulare pe bază de peroxid de

* Correspondence to: Maria Daniela STELESCU, National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, dmstelescu@yahoo.com

presence of the triallylcyanurate (TAC) coagent were analyzed. The role of peroxides is to generate free radicals that then recombine leading to cross-linking reactions among the polymer chains. The initiation reaction (peroxide decomposition) can be done thermally or by irradiation.

The areas of use of silicone rubber are numerous, namely: in the electrotechnical industry, as electroinsulating material with various purposes, in mechanical engineering as gaskets, bellows, elastic elements. The aviation industry uses pieces of silicone rubber resistant to a wide range of temperatures. In medicine, silicone rubber articles are preferred because they do not contain substances such as antioxidants, vulcanization accelerators and other ingredients that are not accepted. They are also widely used in the textile industry as impregnating material.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used in the study:

- ❖ R 701/70 OH Elastosil silicone elastomers (polydimethylsiloxane with vinyl groups, (dynamic) viscosity over 9.000.000 mPa .s, density 1.32 g/cm³);
- ❖ 14-40B-GB Perkadox benzoyl peroxide (density 1.600 g/cm³, active oxygen content 3.8%, peroxide content 40%);
- ❖ TAC DL 70 triallylcyanurate vulcanization coagent (density 1.34 g/cm³, contains 70% triallylcyanurate and 30% active synthetic silica);
- ❖ Toluene ($\phi_{\text{toluene}} = 0.866 \text{ g/cm}^3$).

Preparation of the Samples

Blends have been obtained by mixing on a laboratory roll equipped with a cooling system. The elastomer is plasticized on the roll (1'), the peroxide and TAC are added and embedded, depending on the recipe (1'), then the mixture is homogenized and taken off the roll as a sheet (1-2'). Work temperature is 50-55°C and friction 1:1.1. Plates necessary to carry out physical-mechanical determinations have been obtained by means of a hydraulic press at 160°C and 150 MPa. Vulcanization time is determined by means of the

benzoyl, respectiv pe bază de peroxid în prezența coagentului de vulcanizare trialilcianurat (TAC). Rolul peroxidilor este de a genera radicali liberi care apoi se recombina, conducând la reacții de reticulare între lanțurile polimerului. Reacția de inițiere (descompunerea peroxidului) se poate realiza termic sau prin iradiere.

Domeniile de utilizare ale cauciucurilor siliconice sunt vaste, și anume: în industria electrotehnică, ca material electroizolant cu diferite destinații, în industria constructoare de mașini ca garnituri, burdufuri, elemente elastice. Industria aeronautică utilizează piese din cauciuc siliconic rezistente la o gamă largă de temperaturi. În medicină, articolele din cauciuc siliconic sunt preferate deoarece nu conțin substanțe ca antioxidanți, acceleratori de vulcanizare și alte ingrediente care nu sunt admise. Au o largă întrebuințare și în industria textilă, ca material de impregnare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

În studiu s-au utilizat următoarele materiale:

- ❖ Elastomeri siliconici Elastosil R 701/70 OH (polidimetilsiloxan cu grupări vinil, vâscozitate (dinamică) peste 9.000.000 mPa * s, densitate 1,32 g/cm³);
- ❖ Peroxidul de benzoyl Perkadox 14-40B-GB (densitate 1,600 g/cm³, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%);
- ❖ Coagent de vulcanizare trialilcianurat TAC DL 70 (densitate 1,34 g/cm³, conține trialilcianurat 70% și silice sintetică activă 30%);
- ❖ Toluen ($\phi_{\text{toluen}} = 0,866 \text{ g/cm}^3$).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator prevăzut cu sistem de răcire. Elastomerul este plastifiat pe valț (1'), se introduce și se înglobează peroxidul, și respectiv TAC, în funcție de rețetă (1'), apoi amestecul este omogenizat și scos de pe valț sub formă de foaie (1-2'). Temperatura de lucru este de 50-55°C iar fricția de 1:1,1. Plăcile necesare pentru realizarea determinărilor fizico-mecanice s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice la 160°C și 150 MPa. Timpul de vulcanizare este

Monsanto rheometer.

Table 1 presents recipes of silicone rubber blends.

determinat cu ajutorul reometrului Monsanto.

În Tabelul 1 sunt prezentate rețetele amestecurilor de cauciuc siliconic realizate.

Table 1: Blend recipes
Tabelul 1: Rețetele amestecurilor

No.	Ingredient s / Blend symbol <i>Ingrediente / Simbol amestec</i>	SiP1	SiP2	SiP3	SiP4
1	Elastosil R 701/70 OH siliconic rubber , g <i>Cauciuc siliconic Elastosil R 701/70 OH, g</i>	100	100	100	100
2	TAC DL 70 vulcanization coagent , g <i>Coagent de vulcanizare TAC DL 70, g</i>	-	-	-	3
3	Perkadox 14-40B -GB benzoyl peroxide, g <i>Peroxid de benzoil Perkadox 14-40B -GB, g</i>	8	4	2	2

Methods

Mechanical Properties

The tensile testing of samples was carried out with the testing speed 460 mm/min at room temperature with a Schoppler strength tester machine. The tensile strength was measured on dumb-bell shaped specimen according to ISO 37/2005. Tear strength was performed according to SR EN 12771/2003 using angular test pieces (type II). Hardness of samples in terms of Shore A was measured according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986. The densities of elastomer samples were measured according to ISO 2781/2008. All measurements were taken several times and the resulting values were averaged.

Rheologic Properties

Curing characteristics were determined by using Monsanto rheometer (an oscillating disc rheometer) at 160°C for 12 minutes, according to SR ISO 3417/1997.

Metode

Proprietăți mecanice

Încercarea la tracțiune a probelor a fost efectuată cu viteza de testare de 460 mm/min la temperatura camerei cu un aparat Schoppler de testare a rezistenței. Rezistența la rupere a fost măsurată pe un specimen în formă de halteră conform ISO 37/2005. Rezistența la sfâșiere a fost efectuată conform SR EN 12771/2003 utilizând epruvete unghiulare (tip II). Duritatea Shore A a probelor a fost măsurată conform ISO 7619-1/2004 utilizând plăci cu grosimea de 6 mm. Elasticitatea a fost evaluată cu un aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986. Densitățile probelor de elastomeri au fost măsurate conform ISO 2781/2008. Toate măsurătorile au fost efectuate de mai multe ori și s-a făcut media valorilor rezultate.

Proprietăți reologice

Caracteristicile de vulcanizare au fost determinate folosind reometrul Monsanto (reometru cu disc rotativ) la 160°C timp de 12 minute, conform SR ISO 3417/1997.

Gel Fraction

The sol-gel analysis was performed on cross-linked silicone rubber to determine the fraction of insoluble PDMS samples (gel). The samples were swollen in toluene and extracted after 24 h in order to remove any scissioned fragments and unreacted materials. The networks were then dried in air for 6 days, and reweighed. The gel fraction was calculated as:

$$\text{Gel fraction} = (m_s/m_i) \times 100 \quad (1)$$

where m_s and m_i are the weight of the dried sample after extraction and the weight of the sample before extraction, respectively. At least five measurements were taken on each sample and the average and standard deviation values were calculated.

Cross-link Density

The number of moles of cross-linked basic units per weight unit of the cross-linked polymer is called cross-link density. The cross-link density of the PDMS samples was determined on the basis of equilibrium solvent-swelling measurements (in toluene at 23-25°C) by application of the well-known modified Flory-Rehner equation for tetrafunctional networks. The samples (2 mm thick) were initially weighed (m_i) and immersed in toluene for 24 h. The swollen samples were removed and cautiously dried to remove excess solvent before being weighed (m_g); and during this operation, the samples were covered to avoid toluene evaporation during weighing. Traces of solvent and other small molecules were then eliminated by drying in air for 6 days. Finally, the samples were weighed for the last time (m_s), and volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling v_{2m} were determined from swelling ratio G , and calculated as follows:

$$v_{2m} = \frac{1}{1 + G}, \quad (2)$$

unde

$$G = \frac{m_g - m_s}{m_s} \times \frac{\rho_c}{\rho_s}, \quad (3)$$

where

Fracțiunea de gel

Analiza sol-gel a fost efectuată pe cauciuc siliconic reticulat pentru a determina fracțiunea probelor PDMS insolubile (gel). Probele au fost gonflate în toluen și scoase după 24 h pentru a îndepărta fragmentele scindate și materialele nereacționate. Rețelele au fost apoi uscate la aer timp de 6 zile și recântărite. Fracțiunea de gel a fost calculată după cum urmează:

$$\text{Fracțiunea de gel} = (m_s/m_i) \times 100 \quad (1)$$

unde m_s și m_i reprezintă greutatea probei uscate după extracție, respectiv greutatea probei înainte de extracție. S-au efectuat cel puțin cinci măsurători pentru fiecare probă și s-au calculat valorile variației medii și standard.

Densitatea de reticulare

Numărul de moli al unităților de bază reticulate per unitatea de greutate a polimerului reticulat este numit densitate de reticulare. Densitatea de reticulare a probelor PDMS a fost determinată pe baza măsurătorilor gradului de gonflare în solvent (în toluen la 23-25°C), prin aplicarea bine-cunoscutei ecuații modificate Flory-Rehner pentru rețelele tetrafuncționale. Probele (2 mm grosime) au fost inițial cântărite (m_i) și imersate în toluen timp de 24 h. Probele gonflate au fost scoase și șterse cu grijă pentru a îndepărta solventul în exces înainte de a fi cântărite (m_g); în timpul acestei operațiuni, probele au fost acoperite pentru a evita evaporarea toluenului în timpul cântăririi. Urmele de solvent și moleculele mici au fost apoi eliminate prin uscare la aer timp de 6 zile. În cele din urmă, probele au fost cântărite pentru ultima oară (m_s), și fracțiunile de volum ale polimerului din probe gonflate v_{2m} au fost determinate plecând de la gradul de gonflare G , și calculate după cum urmează:

ϕ_e and ϕ_s are the densities of elastomer samples and solvent, respectively.

The samples cross-link densities, v , were determined from measurements in a solvent, using the Flory–Rehner relationship, given by

$$v = - \frac{\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_{12} v_{2m}^2}{V_1 \left(v_{2m}^{1/3} - \frac{2}{\Phi} v_{2m} \right)}, \quad (4)$$

where $V_1 = 106.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ is the molar volume of solvent (toluene), v_{2m} is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling, $\Phi = 4$ is the cross-link functionality and $\chi_{12} = 0.47$ is the interaction parameter between polymer and solvent – toluene [9].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Cross-linking occurs principally through a free radical mechanism, and it improves the tensile properties and Shore A hardness [10-11].

The physical-mechanical and rheological properties of samples are summarized in Tables 2 and 3, and Table 4 presents moistening characteristics and cross-link density.

From the analysis of blend characteristics, it is noticed that a quantity of 4 phr benzoyl peroxide (parts per 100 rubber parts) led to obtaining the best tensile strength and elongation at break values and the lowest optimal cross-linking time (T_{90}). Tear strength and hardness increase as the peroxide quantity in the blend decreases; the best obtained results are for the blend containing 2 phr Perkadox.

ϕ_e și ϕ_s sunt densitățile probelor de elastomer, respectiv de solvent.

Densitățile de reticulare ale probelor, v , au fost determinate din măsurătorile în solvent, utilizând ecuația Flory–Rehner, dată de

unde $V_1 = 106,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ este volumul molar al solventului (toluen), v_{2m} este volumul fracției polimerului din proba gonflată, $\Phi = 4$ este funcționalitatea reticulării și $\chi_{12} = 0,47$ este parametrul interacțiunii dintre polimer și solvent – toluenul [9].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Reticularea are loc în principal prin mecanism radicalic, și îmbunătățește proprietățile de tracțiune și duritatea Shore A [10-11].

Proprietățile fizico-mecanice și reologice ale probelor sunt prezentate pe scurt în Tabelele 2 și 3, iar în Tabelul 4 sunt prezentate caracteristicile de gonflare și densitatea de reticulare.

Din analiza caracteristicilor amestecurilor se observă că o cantitate de 4 phr peroxid de benzoil (părți la 100 părți de cauciuc) a condus la obținerea celor mai bune valori ale rezistenței la rupere și alungirii la rupere și la cel mai mic timp optim de reticulare (T_{90}). Rezistența la sfâșiere și duritatea cresc pe măsură ce se micșorează cantitatea de peroxid introdusă în amestec, cele mai bune rezultate fiind obținute pentru amestecul care conține 2 phr Perkadox.

Table 2: Physical-mechanical characteristics of blends
Tabelul 2: Caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor

No.	Physical-mechanical characteristics / Blend symbol <i>Caracteristici fizico-mecanice / Simbol amestec</i>	SiP1	SiP2	SiP3	SiP4
1	Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	14	18	20	22
2	Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	64	64	63	77
3	Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	2.2	5.9	5	4
4	Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	100	273	180	93
5	Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	8	6	3	4
6	Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	27	29.5	32	22.5

Table 3: Rheologic characteristics of blends
Tabelul 3: Caracteristicile reologice ale amestecurilor

No.	Rheologic characteristics/ Blend symbol <i>Caracteristici reologice / Simbol amestec</i>	SiP1	SiP2	SiP3	SiP4
1	M min (dNm)	14.2	10.6	17.3	25
2	M max (dNm)	45.8	44.7	46.8	65
3	Δ M (dNm)	31.6	34.1	29.5	40
4	M90 (dNm)	42.64	41.29	43.85	61
5	T90 (minutes)	6'45"	4'30"	7'30"	7'

Table 4: Moistening characteristics and cross-link density of samples
Tabelul 4: Caracteristicile de umectare și densitatea de reticulare a probelor

Blend symbol <i>Simbol amestec</i>	m _i (g)	m _g (g)	m _s (g)	φ _e (g/cm ³)	G	v _{2m}	v (10 ⁻⁴ mol/cm ³)
SiP1	0.5084	0.9349	0.4859	1.4132	1.5080	0.3987	6.177
SiP2	0.4977	0.9244	0.4800	1.4043	1.5013	0.3998	6.217
SiP3	0.5264	0.9754	0.5108	1.3833	1.4529	0.4077	6.619
SiP4	0.5384	0.8660	0.5202	1.3976	1.0727	0.4825	11.551

Adding 3 phr TAC in the blend with 2 phr Perkadox led to obtaining a sample with the highest values of the minimum and maximum torque, a decrease of toluene

Introducerea a 3 phr TAC în amestecul cu 2 phr Perkadox a condus la obținerea unei probe care prezintă cele mai mari valori ale momentului minim și

soluble polymer fraction and a significant increase of delta torque (maximum-minimum torque) and cross-link density.

In samples SiP1, SiP2 and SiP3 respectively, it is noticed that, as the peroxide quantity decreases, there is a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity) and a slight increase of volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v_{2m}) and of cross-link density (v). It is known that a large peroxide quantity produces a higher number of radicals which recombine, leading to both elastomer cross-linking and its degradation, obtaining shorter polymer chains soluble in toluene. The values of the above-mentioned samples indicate that upon increasing the peroxide quantity in the blend over a certain value, the degradation reactions of the polymer chains increase.

CONCLUSIONS

As the peroxide quantity decreases, there is a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity) and a slight increase of volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v_{2m}) and of cross-link density (v), thus indicating an increase degradation reactions, obtaining shorter polymer chains soluble in toluene. The best values of tensile strength and elongation at break and the lowest optimal cross-linking time (T_{90}) were obtained for blends containing 4 phr peroxide. By using the TAC coagent, higher values of the minimum and maximum torque, a decrease of toluene soluble polymer fraction and a significant increase of delta torque (maximum-minimum torque) and cross-link density were obtained.

Silicone rubbers can be used in the electrotechnical industry, mechanical engineering, aviation industry, medicine, textile industry etc.

maxim de torsiune, o scădere a fracției de polimer solubil în toluen și o creștere semnificativă a variației cuplului de torsiune (a momentului maxim-minim de torsiune) și a densității de reticulare.

La probele SiP1, SiP2, respectiv SiP3, se observă că, pe măsură ce scade cantitatea de peroxid introdusă are loc o scădere a gradului de gonflare G (a cantității de polimer solubil în toluen) și o ușoară creștere a fracțiunilor în volum ale polimerului din probe gonflate (v_{2m}) și a densității de reticulare (v). Se cunoaște faptul că o cantitate mare de peroxid conduce la obținerea unui număr mai mare de radicali care se recombina conducând atât la reticularea elastomerului, cât și la degradarea acestuia cu obținerea unor lanțuri polimerice mai scurte solubile în toluen. Valorile probelor menționate mai sus indică faptul că la mărirea cantității de peroxid din amestec peste o anumită valoare, crește ponderea reacțiilor de degradare a lanțurilor polimerice.

CONCLUZII

Pe măsură ce scade cantitatea de peroxid introdusă are loc o scădere a gradului de gonflare G (a cantității de polimer solubil în toluen) și o ușoară creștere a fracțiunilor în volum ale polimerului din probe gonflate (v_{2m}) și a densității de reticulare (v), indicând astfel o creștere a ponderii reacțiilor de degradare cu obținerea unor lanțuri polimerice mai scurte solubile în toluen. Cele mai bune valori ale rezistenței la rupere și alungirii la rupere și cel mai mic timp optim de reticulare (T_{90}) s-au obținut pentru amestecurile care conțin 4 phr peroxid. Prin utilizarea coagentului TAC s-au obținut valori mai mari ale momentului minim și maxim de torsiune, o scădere a fracției de polimer solubil în toluen și o creștere semnificativă a variației cuplului de torsiune (a momentului maxim-minim de torsiune) și a densității de reticulare.

Cauciucurile siliconice se pot utiliza în industria electrotehnică, industria constructoare de mașini, industria aeronautică, medicină, industria textilă etc.

REFERENCES

1. Malcolm, K., Woolfson, D., Russell, J., Tallon, P., McAuley, L., Craig, D., *J. Control. Release*, **2003**, 90 (2), 217–225.
2. Toddywala, R., Chien, Y.W., *J. Control. Release*, **1990**, 14, 29–41.
3. Chien, Y.W., Lambert, H., Grant, D.E., *J. Pharm. Sci.*, **1974**, 63 (3), 365–369.
4. Kajihara, M., Sugie, T., Sano, A., Fujioka, K., Urabe, Y., Tanihara, M., Imanishi, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, **2003**, 51 (1), 11–14.
5. Roseman, T.J., *J. Pharm. Sci.*, **1972**, 61 (1), 46–50.
6. Lee, C.H., Bagdon, R.E., Bhatt, P.P., Chien, Y.W., *J. Control. Release*, **1997**, 44, 43–53.
7. Mashak, A., Taghizadeh, S.M., *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, 75, 229–235.
8. Hill, D.J.T., Preston, C.M.L., Salisbury, D.J., Whittaker, A.K., *Radiat. Phys. Chem.*, **2001**, 62, 11–17.
9. Barton, F.M., *Handbook of Polymer–Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, **1990**, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
10. Basfer, A.A., *Radiat. Phys. Chem.*, **1997**, 50 (6), 607–610.
11. Vokal, A., Kourim, P., Sussmilchova, J., Heidingsfeldova, M., Kopecky, B., *Radiat. Phys. Chem.*, **1986**, 28 (5/6), 497–499.

INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF REINFORCING AGENTS ON POLYMER STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

INFLUENȚA DIVERSELOR TIPURI DE AGENȚI DE RANFORSARE ASUPRA STRUCTURILOR POLIMERICE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRILIC

Maria FICAI^{1*}, Ana STAN², Adriana STEFAN², Mihai GEORGESCU¹, Mihaela VILSAN¹

¹National Research and Development Institute for Textiles and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

²National Institute of Aerospace Research “Elie Carafoli”, 220 Iuliu Maniu Blvd., Bucharest, Romania, anastan@incas.ro

INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF REINFORCING AGENTS ON POLYMER STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

ABSTRACT. In this paper a multitude of polymer blends on a Brabender laboratory roll in the presence of many auxiliary materials with well-determined role in influencing the properties of the finished product. Upon the analysis of physical-mechanical values, it can be noticed that the density of polymer structures increases proportionally with filler quantity, while properties such as elasticity decrease proportionally with it. Due to the fact that butadiene-co-acrylonitrile rubber is not crystallized by stretching, in the absence of reinforcing agents, it often has unsatisfactory physical-mechanical properties. In the presence of active reinforcing agents of nano sizes, due to the large specific surface, the interactions developed between elastomer and reinforcing agents are maximized leading to compatibilization. Based on results obtained from experiments, it can be stated that polymer structures based on butadiene-co-acrylonitrile rubber are resistant to immersion in isooctane, in strong acids and bases, in mineral oils and organic plasticizers. The obtained blends have optimal characteristics for use in the field of vulcanized footwear for general use, in the food industry, for gaskets, and due to their resistance to immersion in isooctane, acids and bases, they can be used in aggressive environments.

KEY WORDS: reinforcing agents, hardness, butadiene-co-acrylonitrile rubber.

INFLUENȚA DIVERSELOR TIPURI DE AGENȚI DE RANFORSARE ASUPRA STRUCTURILOR POLIMERICE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRILIC

REZUMAT. În lucrarea prezentă au fost realizate o multitudine de amestecuri polimerice pe un valț de laborator de tip Brabender în prezența a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influențarea proprietăților produsului finit. La analiza valorilor fizico-mecanice se poate observa că densitatea structurilor polimerice crește direct proporțional cu cantitatea de șarjă, în timp ce unele proprietăți, cum ar fi elasticitatea, scad direct proporțional cu aceasta. Datorită faptului că cauciucul butadien-co-acrilonitrilic nu cristalizează prin întindere, în lipsa agenților de ranforsare prezintă de cele mai multe ori proprietăți fizico-mecanice nesatisfăcătoare. În prezența agenților de ranforsare activi de dimensiuni nano, datorită suprafeței specifice mari, interacțiunile ce se dezvoltă între elastomer și agenții de ranforsare sunt maximizate conducând la compatibilizare. Pe baza rezultatelor obținute în urma experimentărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic rezistă la imersie în izooctan, în acizi și baze tari, în uleiuri minerale și plastifianți organici. Amestecurile obținute prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțămintei vulcanizate pentru uz general, în industria alimentară, garnituri, iar datorită rezistenței la imersie în izooctan, acizi și baze, pot fi utilizate în medii agresive.

CUVINTE CHEIE: agenți de ranforsare, duritate, cauciuc butadien-co-acrilonitrilic.

L'INFLUENCE DE DIFFÉRENTS TYPES D'AGENTS DE RENFORCER SUR LES STRUCTURES POLYMÉRIQUES À BASE DE CAOUTCHOUC BUTADIÈNE-CO-ACRYLONITRILE

RÉSUMÉ. L'article présente la réalisation de plusieurs variétés de mélanges de polymères sur un cylindre de laboratoire de type Brabender, en présence de nombreux matériaux auxiliaires au rôle bien établi dans l'influence sur les propriétés du produit final. Sur l'analyse des valeurs physiques et mécaniques on peut observer que la densité des structures polymériques augmente en proportion directe avec la quantité de charge, tandis que certaines propriétés, telles que l'élasticité, baissent en proportion directe avec elle. Parce que le caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile ne se cristallise pas par l'étirement, sans les agents de renforcement, il a pour la plupart des propriétés physiques et mécaniques peu satisfaisantes. Dans la présence des agents de renforcement actifs à l'échelle nanométrique, en raison de la grande surface spécifique, les interactions qui se développent entre l'élastomère et les agents de renforcement sont maximisées menant à la compatibilisation. À base des résultats des expériences, on peut dire que les structures polymériques à base de caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile sont résistantes à l'immersion dans l'isooctane, les acides et les bases fortes, dans les huiles de pétrole et dans les plastifiants organiques. Les mélanges obtenus ont des caractéristiques optimales pour une utilisation dans le domaine des chaussures vulcanisées pour un usage général, dans l'industrie alimentaire, pour les joints, et grâce à leur résistance à l'immersion dans l'isooctane, les acides et les bases, ils peuvent être utilisés dans des environnements agressifs.

MOTS-CLÉS: agents de renforcement, dureté, caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile.

INTRODUCTION

Acrylonitrile-butadiene copolymers (NBR) were synthesized for the first time in 1930 by the I.G.

INTRODUCERE

Copolimerii butadien-acrilonitrilici (NBR) au fost sintetizați pentru prima oară în 1930 de către I.G.

* Correspondence to: Maria FICAI, National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, email: icpi@icpi.ro

Farbenindustrie in Germany. A synthetic rubber with resistance to oils, greases, and liquid fuels thus became available for the first time [1].

The demands of the end-user have led to advances in polymer chemistry which now provide the industry with elastomeric materials which are resistant to continuous use at almost 300°C, are immune to the attack of almost every known solvent and oxidizing chemical and have saturated polymer backbones that resist ozone at exceptional concentration [2].

The filling material reduces the production cost, but can also lead to improving electrical, mechanical and thermal characteristics. The compatibility between polymers and filling material produces the interfacial tension value, which influences the quality of advanced polymers [3].

Hardness of nitrilic rubber compositions is proportional with the filler and sulfur quantity corresponding to the blend type [4].

Low-cost mineral fillers have been upgraded with organofunctional silanes to obtain creditable performance as reinforcing fillers in rubber.

Silane-treated fillers generally have improved dispersion in the compound, and may modify the rate of cure, but the primary advantage of the treatment is related to interfacial adhesion between polymer and filler.

Surface modification of mineral fillers with "coupling agents" in rubber has generally been directed toward improved mechanical properties of the composite as related to improved adhesion across the interface.

Calcium carbonate is not a reinforcing filler, and is used only as an extender in blends with soft carbon black to replace thermal blacks [5].

EXPERIMENTAL

Laboratory experiments carried out to make compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber with fillers and auxiliary materials were done on a laboratory roll with temperature adjustment, with blend capacity of approx. 1 Kg.

Materials

- a) Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) with the

Farbenindustrie în Germania. Astfel s-a realizat pentru prima oară un cauciuc sintetic rezistent la uleiuri, unsori și combustibile lichide [1].

Cerințele utilizatorilor finali au dus la progrese în chimia polimerilor, care oferă acum industriei materiale elastomerice rezistente la utilizare continuă la aproximativ 300°C, imune la atacul tuturor solvenților cunoscuți și substanțelor chimice oxidante și care au o bază de polimer saturat rezistentă la ozon în concentrații excepționale [2].

Materialul de umplutură reduce costul de producție, dar poate să conducă și la îmbunătățirea unor caracteristici electrice, mecanice și termice. Compatibilitatea dintre polimer și umplutură produce mărirea tensiunii interfaciale, ceea ce influențează primordial calitatea polimerilor avansați [3].

Duritatea compozițiilor de cauciuc nitrilic este direct proporțională cu cantitatea de șarjă și de sulf corespunzătoare tipului de amestec [4].

Șarjele minerale ieftine au fost îmbunătățite cu silani organo-funcționali pentru a obține performanțe reușite ca șarje de ranforsare pentru cauciuc.

Șarjele tratate cu silan au în general o dispersie îmbunătățită în compozit, și pot modifica rata de vulcanizare, dar principalul avantaj al tratamentului se referă la adeziunea interfacială dintre polimer și șarjă.

Modificarea suprafeței șarjelor minerale cu „agenți de cuplare” la cauciuc a avut ca obiectiv general îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului în raport cu îmbunătățirea adeziunii de-a lungul interfeței.

Carbonatul de calciu nu este un agent de ranforsare, fiind utilizat ca agent de umplutură în amestecuri împreună cu negrul de fum pentru a înlocui negrul de fum termic [5].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentările de laborator efectuate pentru realizarea compundurilor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic cu șarjele și materialele auxiliare s-au realizat pe un valț de laborator cu posibilitate de reglare a temperaturii, cu capacitatea de amestec de cca. 1 Kg.

Materiale

- a) Cauciuc butadien-acrilonitrilic (NBR) cu

following properties: acrylonitrile content of 34%, Mooney (100°) viscosity 32 ± 3 , density 0.98 g/cm^3 .

b) Precipitated calcium carbonate as inert reinforcing agent, as well as active reinforcing agents: silica SiO_2 commercially named ULTRASIL (VN_3) with a specific surface of 500 m^2 , bentonite, which is a synthetic aluminosilicate with density of $2.6\text{--}2.7 \text{ g/cm}^3$ and particle size of $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ and montmorillonite commercially named Cloisite 93, a mineral clay of treated silicate type, of nanometric sizes, with layered structure having specific density of $1.8\text{--}2.0 \text{ g/cm}^3$.

c) Vulcanization activators: precipitated zinc oxide ZnO (inorganic activator) with density of $5.5 \text{ (g/cm}^3)$, specific or active surface of $45\text{--}55 \text{ m}^2/\text{g}$ and stearin (organic activator) with the following properties: saponification value of $200 \text{ mg KOH/g}\cdot\text{min}$, ester number of $5 \text{ mg KOH/g}\cdot\text{max}$, iodine absorption number of $5 \text{ mg}\cdot\text{l}/100 \text{ g sub}$, max and humidity of 0.5% .

d) Vulcanization accelerators Vulcagit Th (tetramethylthiuram disulphide) – is an ultra-fast accelerator and has the following characteristics and properties: density 1.40 g/cm^3 , melting point $<146^\circ\text{C}$; Vulcagit D (diphenyl guanidine) – is a slow vulcanization accelerator with the following typical properties: density 1.19 g/cm^3 , $T_t > 145$.

e) Antioxidants: N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamine (IPPD) with density of 1.1 g/cm^3 , freezing point $<76.5^\circ\text{C}$.

f) Vulcanization agent: sulfur

g) Organic plasticizer.

Method

Polymeric compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber have been obtained by compounding it with four types of fillers (calcium carbonate, precipitated silica, bentonite and montmorillonite) in the presence of activators and other ingredients necessary for rubber blends processed by vulcanization on a laboratory roll.

Homogenization on roll was done under the following conditions:

- Cylinder rotational speed: 24 r/min. ;
- Temperature of rollers, as follows: front roller: $40 \pm 5^\circ\text{C}$ and back roller: $35 \pm 5^\circ\text{C}$.

The operation mode on the roll when making compounds based on butadiene-acrylonitrile rubber is the following:

- Rubber is introduced on the roll ($1\text{--}2 \text{ mm}$) and

următoarele proprietăți: conținut de acrilonitril de 34%, viscozitate Mooney (100°) 32 ± 3 , densitate $0,98 \text{ g/cm}^3$.

b) Agent de ranforsare inert carbonat de calciu precipitat, precum și agenți de ranforsare activi: silice SiO_2 cu denumirea comercială ULTRASIL (VN_3) având o suprafață specifică mare de 500 m^2 , bentonită, care este un aluminosilicat sintetic cu densitatea de $2,6\text{--}2,7 \text{ g/cm}^3$ și dimensiunea particulelor de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ și montmorilonit cu denumirea comercială Cloisite 93, o argilă minerală de tip silicat tratat, de dimensiuni nanometrice, cu structură stratificată având densitatea specifică de $1,8\text{--}2,0 \text{ g/cm}^3$.

c) Activatori de vulcanizare: oxidul de zinc precipitat ZnO (activator anorganic) cu densitatea de $5,5 \text{ (g/cm}^3)$, suprafața specifică sau activă de $45\text{--}55 \text{ m}^2/\text{g}$ și stearină (activator organic) cu următoarele proprietăți: indice de saponificare de $200 \text{ mg KOH/g}\cdot\text{min}$, indice de esterificare $5 \text{ mg KOH/g}\cdot\text{max}$, indice de iod $5 \text{ mg}\cdot\text{l}/100 \text{ g sub}$, max și umiditate de 0.5% .

d) Acceleratori de vulcanizare Vulcagit Th (disulfură de tetrametiltiuram) – este un accelerator ultrarapid și prezintă următoarele caracteristici și proprietăți tipice: densitate $1,40 \text{ g/cm}^3$, punct de topire $<146^\circ\text{C}$; Vulcagit D (difenil guanidină) – este un accelerator de vulcanizare lent cu următoarele proprietăți tipice: densitate $1,19 \text{ g/cm}^3$, $T_t > 145$.

e) Antioxidanți: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD) cu densitatea de $1,1 \text{ g/cm}^3$, punct de solidificare $<76,5^\circ\text{C}$.

f) Agent de vulcanizare: sulf

g) Plastifianți organici.

Metodă

Compoundurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic au fost obținute prin compoundingul acestuia cu patru tipuri de șarje (carbonat de calciu, silice precipitată, bentonită și montmorilonit) în prezența activatorilor și a altor ingrediente necesare amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare pe un valț de laborator.

Omogenizarea pe valț s-a efectuat în următoarele condiții:

- Viteza de rotație a cilindrilor: 24 r/min. ;
- Temperatura rolelor, astfel: rola din față: $40 \pm 5^\circ\text{C}$ și rola din spate: $35 \pm 5^\circ\text{C}$.

Modul de lucru pe valț la realizarea compoundurilor pe bază de cauciuc butadien-acrilonitrilic este următorul:

- Se introduce cauciucul pe valț ($1\text{--}2 \text{ mm}$) și se amestecă până devine ușor de prelucrat (plastifierea

it is mixed until it becomes easy to process (rubber breakdown);

- ZnO, calcium stearate or stearin are added;
- Charges, mineral and paraffin oil + reinforcing agents are added and mixed until the compound is perfectly homogenous at the temperature of 40°C;
- IPPD + PEG antioxidant is added and the blend is cut to homogenization;
- Roll temperature is decreased to room temperature; sulfur and vulcanization agents are added and it is refined.

The order in which materials are introduced and the roll processing times of the four compounds are presented in Table 1.

cauciucului);

- Se adaugă ZnO, stearatul de calciu sau stearina;
- Se adaugă șarjele, uleiul mineral și parafinic + agenții de ranforsare și se amestecă până când compoulul devine perfect omogen la temperatura de 40°C;
- Se adaugă antioxidantul IPPD + PEG și se taie amestecul până la omogenizare;
- Se scade temperatura valțului la temperatura camerei; se adaugă sulful și agenții de vulcanizare și se rafinează.

Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț a celor patru compouduri sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: The order and times of introducing materials
Tabelul 1: Ordinea și timpii de introducere a materialelor

No. Nr. crt.	Order of introduction <i>Ordinea introducerii</i>	Times of introducing materials (min.) <i>Timpii de introducere a materialelor (min.)</i>
1.	Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitrilic</i>	10
2.	ZnO + stearin or calcium stearate <i>ZnO + stearină sau stearat de calciu</i>	2
3.	CaCO ₃ + oil + reinforcing agents <i>CaCO₃ + ulei + agenți de ranforsare</i>	12
4.	IPPD+PEG antioxidant <i>Antioxidant IPPD+PEG</i>	2
5.	Sulfur + vulcanization accelerators <i>Sulf + acceleratori de vulcanizare</i>	3
6.	Refinement <i>Rafinare</i>	3

The first series of experiments was done by varying the quantity of calcium carbonate (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g butadiene-acrylonitrile rubber), inactive charge used in blends based on natural rubber. In the following compound variants, the quantity of calcium carbonate kept constant in proportion of 50% in relation to rubber content. Silicon dioxide was introduced in larger quantities (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g rubber), and for the other types of charges, bentonite and montmorillonite have been used in limited quantities of 0, 2, 6, 14 g in relation to 100 g rubber.

O primă serie de experimentări s-a realizat prin varierea cantității de carbonat de calciu (0, 20, 40, 60, 80, 100 g raportat la 100 g cauciuc butadien-acrilonitrilic), șarja inactivă utilizată la amestecurile pe bază de cauciuc natural. La următoarele variante de compozite s-a menținut constantă cantitatea de carbonat de calciu în proporție de 50% raportată la conținutul de cauciuc. Bioxidul de siliciu s-a introdus în cantități mai mari (0, 20, 40, 60, 80, 100 g raportat la 100 g cauciuc), iar pentru celelalte tipuri de șarje, bentonita și montmorilonitul s-au folosit în cantități limitate de 0, 2, 6, 14 g raportate la 100 g cauciuc.

Obtaining Samples for Quality Control of the Blend

In order to obtain plates to determine physical-mechanical indicators (normal state) and durability, samples have been taken from sheets in the following sizes:

- 150 mm x 150 mm x 2 mm;
- 70 mm x 70 mm x 6 mm.

Plates were obtained in an electric press, by compression, between its scales, at a temperature of 160°C and time values, depending on the results from rheograms attached to the paper.

The stages and working conditions to obtain the plates:

- Pressing with pressure of 200 Pa – depending on rheological values (about 15 min.);
- Cooling with pressure of 200 Pa – 3 min.

Quality Control of Rubber Plates with Charges

Quality control of rubber blends with charges consisted in determining:

- Rheological indexes;
- Physical-mechanical indexes.

Realizarea probelor pentru controlul calitativ al amestecului

Pentru a obține plăci pentru determinarea indicatorilor fizico-mecanici (stare normală) și a rezistenței la uzură, s-au prelevat probe din foi la următoarele dimensiuni:

- 150 mm x 150 mm x 2 mm;
- 70 mm x 70 mm x 6 mm.

Obținerea plăcilor s-a realizat într-o presă electrică, prin metoda compresiei, între platanele acesteia, la o temperatură de 160°C și valori de timp, în funcție de rezultatele din reogramele anexate lucrării.

Etapele și condițiile de lucru pentru realizarea plăcilor:

- Presare cu presiunea de 200 Pa – în funcție de valorile reologice (cca. 15 min.);
- Răcire cu presiunea de 200 Pa – 3 min.

Controlul calitativ al plăcilor de cauciuc cu șarje

Controlul calitativ al amestecurilor de cauciuc cu șarje a constat în determinarea:

- Indicilor reologici;
- Indicilor fizico-mecanici.

RESULTS AND DISCUSSION

After a stabilization of blends based on butadiene-co-acrylonitrile rubber at room temperature, they have been subjected to physical-mechanical tests, with the following results:

- Hardness values vary in large proportions from 46 to 73° Sh A in relation to control values (from 42 to 73° Sh A) depending on the filler content used in making compounds, which proves that hardness increases proportionally with the filler quantity.

- Resistance to wear. By compounding rubber with various types of fillers, its value increases, though the values are within normal standards for vulcanized rubber (maximum 300-400 mm³). Compounds containing silicon dioxide have low values (at maximum filler concentration values of 218 mm² have been obtained).

- Tensile strength. Introducing reinforcement agents into the rubber blends leads to decreasing blend elasticity and to increasing tensile strength, from values

REZULTATE ȘI DISCUȚII

După o stabilizare a amestecurilor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic la temperatura camerei, acestea au fost supuse încercărilor fizico-mecanice rezultând următoarele:

- Valorile durtății variază în proporții mari de la 46-73° Sh A raportate la valorile de referință (de la 42 la 73° Sh A) în funcție de conținutul de șarjă utilizată la realizarea compundurilor, fapt ce demonstrează că duritatea crește proporțional cu cantitatea de șarjă.

- Rezistența la uzură. Prin compundarea cauciucului cu diferite tipuri de șarje, valoarea ei se schimbă, măindu-se; totuși, valorile se încadrează în parametrii normali specifici cauciucului vulcanizat (maxim 300-400 mm³). Valori scăzute prezintă compundurile care conțin bioxid de siliciu (la concentrație maximă de șarjă s-au obținut valori de 218 mm²).

- Rezistența la rupere. Introducerea în amestecurile de cauciuc a agenților de ranforsare conduce la micșorarea elasticității amestecului, respectiv la creșterea rezistenței la rupere, de la valori

of 1.7 N/mm² to 12.5 N/mm². This is also proven by the values of elongation at break, from 320% to 560%.

- Density of compounds increases proportionally with the filler content, obtaining higher values in silicon dioxide compounds.

de 1,7 N/mm² la 12,5 N/mm². Acest lucru este demonstrat și de valorile de alungire la rupere, de la 320% la 560%.

- Densitatea compozitelor crește proporțional cu creșterea conținutului de șarjă, valori mai ridicate obținându-se la compozitele cu bioxid de siliciu.

Table 2: Blends of butadiene-acrylonitrile rubber with reinforcing agent
Tabelul 2: Amestecuri de cauciuc butadien-acrilonitrilic cu agent de ranforsare

Material name <i>Denumirea materialului</i>	UM	NSO.1	NSO.2	NSO.3	NSO.4	NSO.5	NSO.6
Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitrilic</i>	g	200	200	200	200	200	200
Stearin <i>Stearină</i>	g	4	4	4	4	4	4
Zinc oxide <i>Oxid de zinc</i>	g	10	10	10	10	10	10
Calcium carbonate <i>Carbonat de calciu</i>	g	50	50	50	50	50	25
SiO ₂	g	0	20	40	60	80	100
Paraffin oil <i>Ulei parafinic</i>	g	20	20	20	20	20	20
IPPD antioxidant <i>Antioxidant IPPD</i>	g	6	6	6	6	6	6
Sulfur <i>Sulf</i>	g	4	4	4	4	4	4
Th accelerator <i>Accelerator Th</i>	g	3	3	3	3	3	3
D accelerator <i>Accelerator D</i>	g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG 4000	g	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Total	g	298.5	318.5	338.5	358.5	378.5	398.5

Physical-mechanical characterization <i>Caracterizare fizico-mecanică</i>							
Hardness °Sh A, SR ISO 7619:2001 <i>Duritate °Sh A, SR ISO 7619:2001</i>	46	48	49	54	64	73	
Elasticity %, STAS 5570- 1987 <i>Elasticitate %, STAS 5570- 1987</i>	20	19	18	18	18	17	
Module, N/mm ² 100%, SR ISO 37:1997 <i>Modul, N/mm² 100%, SR ISO 37:1997</i>	0.79	0.90	1.3	1.7	2	2.2	
Tensile strength, N/mm ² , SR ISO 37:1997 <i>Rezistență la rupere, N/mm², SR ISO 37:1997</i>	1.7	2.4	3.7	4.6	7.8	12.5	
Elongation at break, %, SR ISO 37:1997 <i>Alungire la rupere, %, SR ISO 37:1997</i>	320	400	440	453	533	560	
Residual elongation, %, SR ISO 37:1997 <i>Alungire remanentă, %, SR ISO 37:1997</i>	5	7	9	9	15	17	
Tear strength, N/mm, SR ISO 34-1:2000 <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm, SR ISO 34-1:2001</i>	8.5	16	22	30	33	54	
Density g/cm ³ , SR ISO 781/C1:2001 <i>Densitate g/cm³, SR ISO 781/C1:2001</i>	1.15	1.17	1.21	1.24	1.26	1.24	
Wear mm ³ , SR EN 12770:2002 <i>Uzură mm³, SR EN 12770:2002</i>	174	196	211	214	218	218	

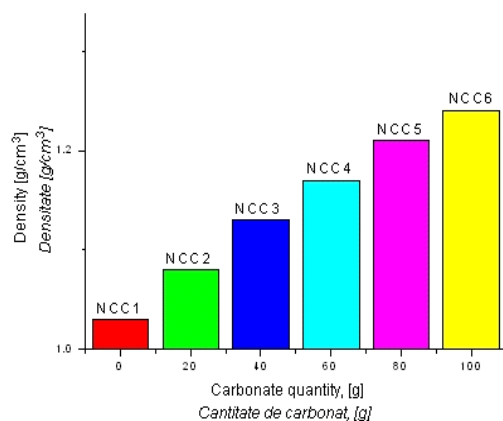


Figure 1. Variation of density depending on the carbonate content in relation to rubber quantity

Figura 1. Variația densității în funcție de conținutul de carbonat raportat la cantitatea de cauciuc

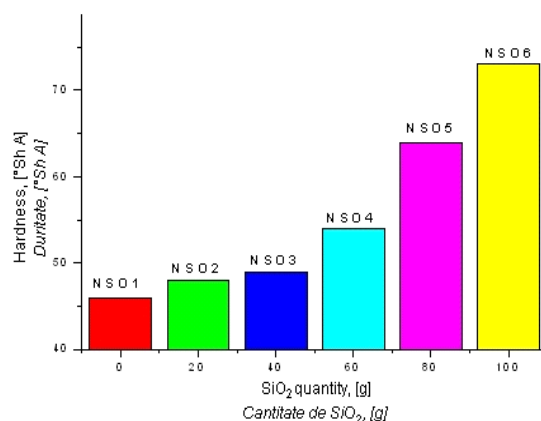


Figure 2. Variation of density depending on the silica content in relation to rubber quantity

Figura 2. Variația densității în funcție de conținutul de silice raportat la cantitatea de cauciuc

CONCLUSIONS

Processing natural and synthetic elastomers involves using many auxiliary materials with well-determined role in influencing properties of finished products or price.

In order to obtain products with preset physical-mechanical properties depending on their purpose, it is necessary to use fillers and activators of different types and concentrations.

- For experiments, butadiene-co-acrylonitrile rubber has been used, with four types of fillers, an inert one (calcium carbonate) and three semi-active ones (silicon dioxide, bentonite and montmorillonite);

- A first series of experiments has been done by varying the calcium carbonate quantity (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g rubber) and in the next compound variants, the calcium carbonate quantity, in proportion of 50% in relation to rubber content, kept constant;

- Polymer structures based on butadiene-co-acrylonitrile rubber have been processed on a laboratory roll and the vulcanization process was done in an electric press;

- Four variants of compounds have been made and subjected to rheological and physical-mechanical characterization, according to standards in force. As a

CONCLUZII

Prelucrarea elastomerilor naturali și sintetici implică utilizarea a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influențarea proprietăților produselor finite sau a prețului de cost.

Pentru a se obține produse care să posede caracteristici fizico-mecanice prestabilite în funcție de destinația lor este necesar să se utilizeze șarje și activatori de diferite tipuri și concentrații.

- Pentru experimentări s-a utilizat cauciucul butadien-co-acrilonitrilic cu patru tipuri de șarje, una inertă (carbonat de calciu) și trei semiactive (bioxid de siliciu, bentonită și montmorilonit);

- O primă serie de experimentări s-a realizat prin varierea cantității de carbonat de calciu (0, 20, 40, 60, 80, 100 g raportat la 100 g cauciuc) iar la următoarele variante de compozite s-a menținut constantă cantitatea de carbonat de calciu în proporție de 50% raportată la conținutul de cauciuc;

- Structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic au fost prelucrate pe un valț de laborator, iar procesul de vulcanizare s-a realizat într-o presă electrică;

- S-au realizat patru variante de compozite ce au fost caracterizate reologic și fizico-mecanic conform standardelor în vigoare. În urma analizei rezultatelor

result of analysis of obtained results, it is found that silicon dioxide, bentonite and montmorillonite fillers exhibit improvements of characteristics compared to control blends, particularly in montmorillonite and silica due to their nanoparticle character. The new polymer structures obtained can be used in manufacturing soles resistant to petroleum oils, gaskets, technical plates etc.; the compound type is selected depending on the specific physical-mechanical characteristics of the finished product.

obținute se constată că șarjele de tip bioxid de siliciu, bentonită și montmorilonit prezintă îmbunătățiri ale caracteristicilor față de amestecurile de referință, în special montmorilonitul și silicea datorită caracterului lor de nanoparticulă. Noile structuri polimerice obținute se pot utiliza la confecții de tălpi rezistente la uleiuri petroliere, garnituri, plăci tehnice etc.; tipul de compozit selecționându-se în funcție de caracteristicile fizico-mecanice specifice produsului finit.

REFERENCES

1. Whelan, A., Lee, K.S., Developments in Rubber Tehnology-2 Synthetic Rubbers, Applied Science Publishers LTD, London, **1981**.
2. Hasegawa, N., Usuki, A., "Arranged Microdomain Structure Induced by Clay Silicate Layers in Block Copolymer-Clay Nanocomposites", *Polymer Bulletin*, **2003**, (51), 77-83.
3. Vîlsan, M., Ficai, M., Georgescu, M., Panțuru, L., Chelaru, C., Dragomir, T., "Applications of Advanced Polymers in the Footwear Industry", *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9(1), 33-42.
4. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological Bases for Processing Elastomers (in Romanian), Technical Publishing House, Bucharest, **1974**.
5. Whelan, A., Lee, K.S., Developments in Rubber Technology-1 Improving Product Performance, Applied Science Publishers LTD, London, **1979**.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

CALENDARUL REVIZUIT AL COMPETIȚIILOR DE PROIECTE (15 SEPTEMBRIE 2010)

Axa prioritară	Domeniul major de intervenție	Tip de proiect	Tip de apel	Periodizare lansări	Periodizare contractare	Buget estimativ (lei)	Buget estimativ (euro)
AP 1 – Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere	1.5. Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării	Proiecte de tip strategic	Cu termen limită de depunere 1 lansare, în responsabilitatea OI POSDRUMECTS	Lansare Apel: 31 August 2010 Închidere Apel: 30 Septembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: Octombrie 2010	304,997,815	71,505,091
AP 2 – Corelarea învățării pe tot parcursul vieții cu piața muncii	2.1. Tranziția de la școală la viața activă	Schemă de ajutor de stat pentru formare profesională generală și specifică	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit”	Lansare Apel: 31.03.2009 Închidere Apel: 30.11.2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna mai 2010	9,053,213	2,446,814
		Proiecte de tip grant	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit” 1 lansare, în responsabilitatea OI POSDRU CNDIPT	Lansare Apel: Septembrie 2010 Închidere Apel: Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna noiembrie 2010	9,121,376	2,154,113
	2.3. Acces și participare la FPC	Proiecte de tip grant	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit” 1 lansare, în responsabilitatea OI POSDRU CNDIPT	Lansare Apel: Septembrie 2010 Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna noiembrie 2010	317,580,000	75,000,000
		Proiecte de tip strategic	Cu termen limită de depunere 1 lansare, în responsabilitatea OI POSDRU CNDIPT	Lansare Apel: Octombrie 2010 Închidere Apel: Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: martie 2011	529,300,000	125,000,000
AP 4 – Modernizarea Serviciului Public de Ocupare	4.1. Întărirea capacității SPO pentru furnizarea serviciilor de ocupare	Proiecte de tip strategic	Cu termen limită de depunere 1 lansare, în responsabilitatea OI POSDRU ANOFM	Lansare Apel: Octombrie 2010, în funcție de OI POSDRU ANOFM Închidere Apel: Noiembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: Noiembrie 2010	84,688,000	0,000,000

Axa prioritară	Domeniul major de intervenție	Tip de proiect	Tip de apel	Periodizare lansări	Periodizare contractare	Buget estimativ (lei)	Buget estimativ (euro)
AP 5 – Promovarea măsurilor active de ocupare	5.1. Dezvoltarea și implementarea măsurilor active de ocupare	Schemă de ajutor de stat pentru ocuparea forței de muncă	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit”	Lansare Apel: 31/03.2009 Închidere Apel: 30.11.2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna mai 2010	108,000,000	29,189,189
		Proiecte de tip grant	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit” 8 lansări, în responsabilitatea OI POSDRU Regionale	Lansări Apeluri: 27 August 2010 Închidere Apeluri: Decembrie 2010 sau în momentul epuizării alocării regionale	Semnare contracte de finanțare: începând din luna septembrie 2010	409,478,400	96,000,000
	5.2. Promovarea sustenabilității pe termen lung a zonelor rurale în ceea ce privește dezvoltarea resurselor umane și ocuparea forței de muncă	Schemă de ajutor de stat pentru ocuparea forței de muncă	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit”	Lansare Apel: 31/03.2009 Închidere Apel: 30.11.2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna mai 2010	118,650,000	32,067,568
		Proiecte de tip grant	Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit”	Lansare Apel: Octombrie 2010 Închidere Apel: Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna Decembrie 2010	320,000,000	77,000,000
	AP 6 - Promovarea incluziunii sociale	6.1. Dezvoltarea economiei sociale	Proiecte de tip strategic	Cu termen limită de depunere	Lansare Apel: Octombrie 2010 Închidere Apel: Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: martie 2011	461,549,600
Proiecte de tip grant			Deschis, cu depunere continuă, conform principiului „primul venit, primul servit”	Lansare Apel: Octombrie 2010 Închidere Apel: Decembrie 2010	Semnare contracte de finanțare: începând din luna Decembrie 2010	105,860,000	25,000,000
6.4. Inițiative transnaționale pentru o piață incluzivă a muncii		Proiecte de tip strategic	Cu termen limită de depunere	Lansare Apel: Noiembrie 2010 Închidere Apel: Ianuarie 2011	Semnare contracte de finanțare: martie 2011	84,688,000	20,000,000

Legendă:

ROȘU în curs de lansare 2010

ALBASTRU lansat 2010

NEGRU lansat 2009

ÎN SPRIJINUL IMM



Schema temporară de ajutor de stat pentru sprijinirea societăților afectate de actuala criză economică și financiară

Obiectivele programului

Prezenta schemă cadru general național de ajutor de stat își propune sprijinirea operatorilor economici care au nevoie de suport pentru ieșirea din starea temporară de dificultate, în scopul menținerii locurilor de muncă existente la data acordării ajutorului de stat, continuării și/sau diversificării activității, dezvoltării și modernizării activității curente, acordării unui interval de timp rezonabil în vederea găsirii unor soluții de reducere a cheltuielilor precum și în vederea identificării unor noi piețe de desfacere.

Solicitanți eligibili

Pot solicita finanțare microîntreprinderile, IMM-urile și întreprinderile mari. Numărul estimat de beneficiari ai prezentei scheme cadru general național de ajutor de stat este de peste 1000 de operatori economici.

Condiții de finanțare

Bugetul total estimat al acestei scheme cadru general național de ajutor de stat este de 950 milioane lei (echivalentul a cca. 220 milioane Euro, calculat estimativ la un curs de 4,5 lei/Euro). Valoarea maximă acordată poate fi de 500.000 euro.

Ajutorul de stat poate fi acordat sub formă de:

- sume nerambursabile;
- împrumuturi în condiții preferențiale;
- subvenții de dobândă;
- garanții;
- eşalonarea creanțelor deținute sau preluate de autoritățile publice, pentru a fi recuperate, fără perceperea de dobânzi pe întreaga perioadă de eşalonare.

Termene limită

Termenul limită al schemei de ajutor este 31 decembrie 2010.

Finanțator: Uniunea Europeană

Sursa: Guvernul României

Mai multe informații:

http://www.mimmc.ro/propuneri_lg/hg_schema_temporara/

EVENIMENTE INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE

A TREIA CONFERINȚĂ INTERNAȚIONALĂ A MATERIALELOR ȘI SISTEMELOR AVANSATE ICAMS 2010: 16-18 SEPTEMBRIE 2010, BUCUREȘTI, ROMÂNIA

Cercetarea științifică prin mijloacele tehnice moderne a materialelor, mai ales în cadrul sistemelor avansate, performante, este indispensabilă pentru sprijinirea progresului într-un număr impresionant de arii ale cunoașterii, și în același timp, o condiție sine qua non pentru un nivel ridicat de creație și performanță tehnică având impact direct, imediat și notabil asupra dezvoltării economice a națiunilor și nivelului de trai al populației.

Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Textile și Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie Încălțăminte (ICPI) București, România a organizat A Treia Conferință Internațională a Materialelor și Sistemelor Avansate – ICAMS 2010, în perioada 16-18 septembrie la București, la Hotelul Grand Continental situat pe Calea Victoriei, având următorii parteneri: Universitatea Ege din Turcia, Universitatea din București, Universitatea Politehnica din București, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași și Incubatorul Tehnologic și de Afaceri ITA TEXCONF, București, din România.

Principalul obiectiv al conferinței internaționale ICAMS 2010 a fost acela de a se constitui într-o platformă interdisciplinară în cadrul căreia cercetători, oameni de știință, ingineri, experți, oameni de afaceri și responsabili guvernamentali din întreaga lume să-și expună și să-și împărtășească experiența, ideile novatoare și rezultatele cercetărilor în aceste domenii de vârf ale materialelor și sistemelor avansate.

Conferința Internațională ICAMS 2010 a reunit peste 90 de lucrări de înaltă ținută științifică la care au participat 120 autori și co-autori din 15 țări (Belgia, Bulgaria, Cehia, China, Grecia, Iordania, India, Italia, Kazahstan, Moldova, Pakistan, Polonia, Turcia, Ucraina și România). Sesiunile de prezentări pe cele 7 secțiuni, sesiunile de postere, precum și prezentările în plen deosebit de incitante au oferit o abordare

THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS ICAMS 2010: 16-18 SEPTEMBER 2010, BUCHAREST, ROMANIA

Scientific research by means of modern material technology, especially in advanced systems, is essential to supporting progress in an impressive number of areas of knowledge, and at the same time, a sine qua non condition for a high level of creativity and technical performance with direct, immediate and noticeable impact on the economic development of nations and on living standards.

The National Research and Development Institute for Textile and Leather (INCDTP) – Division: Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania has organized The 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems – ICAMS 2010, on 16-18 September in Bucharest, at Grand Continental Hotel on Calea Victoriei, with the following partners: Ege University in Turkey, University of Bucharest, Politehnica University of Bucharest, “Gh Asachi” Technical University in Iasi and ITA TEXCONF Technology and Business Incubator, Bucharest, Romania.

The main objective of the ICAMS 2010 international conference was to establish itself as an interdisciplinary platform in which researchers, scientists, engineers, experts, businessmen and government officials around the world can express and share their experience, innovative ideas and research results in these leading areas of advanced materials and systems.

ICAMS 2010 International Conference brought together over 90 highly scientific works by 120 authors and co-authors from 15 countries (Belgium, Bulgaria, China, Greece, Jordan, India, Italy, Kazakhstan, Moldova, Pakistan, Poland, Turkey, Ukraine and Romania). Presentation sessions on 7 sections, poster sessions and plenary lectures have offered a comprehensive approach on issues of great interest in the field of advanced materials and systems.

comprehensivă asupra unor probleme de pronunțat interes din domeniul materialelor și sistemelor avansate.

Tematica evenimentului a permis prezentarea unor lucrări de înalt nivel științific în arii de vârf precum: Materiale, Biomateriale, Sisteme și tehnologii, Mediu, Patrimoniu cultural, Inovare și Managementul calității și competitivitate.

De asemenea, conferința a facilitat evenimente de networking cu scopul formulării unor propuneri de proiecte, și colaborări pentru programele europene și internaționale de cercetare. Întrucât domeniul materialelor și sistemelor avansate implică o largă interdisciplinaritate, în timpul conferinței a rezultat necesitatea alcătuirii unor astfel de consorții, parteneriate multidisciplinare, internaționale, care să dezvolte noi proiecte de cercetare în aceste arii.

În timpul Conferinței s-a realizat o expoziție de cărți și reviste de specialitate din domenii specifice manifestării, și de produse și documentații tehnice pentru facilități de producție.

Lucrările au fost publicate în volum tipărit și de asemenea în format electronic (CD-ROM).

Manifestarea a fost mediatizată la Radio România Cultural (101,3 FM), la emisiunea Știința în cuvinte potrivite, rubrica Știința la ea acasă, reporter Mihaela Ghiță, printr-un interviu acordat de D-na Directoare INCDTP-ICPI, Dr. Ing. Luminița Albu.

Având în vedere interesul participanților și succesul deosebit de care s-a bucurat, a rezultat necesitatea continuării organizării Conferinței.

The theme of the event has allowed works of high scientific level in leading areas such as Materials, Biomaterials, Systems and Technologies, Environment, Cultural Heritage, Innovation and Quality Management and Competitiveness.

Also, the conference facilitated networking events with the purpose of formulating project proposals and collaborations for European and international research programmes. As the field of advanced materials and systems involves a broad interdisciplinary, during the conference there was the need to make up consortia, multidisciplinary, international partnerships, to develop new research projects in these areas.

At the Conference there was an exhibition of books and journals from specific areas of the event, and products and technical documentation for production facilities.

The papers were published in printed volume as well as in electronic format (CD-ROM).

The event was publicized on Radio Romania Cultural (101.3 FM), on the Science in Appropriate Words show, Science at Home section, reporter Mihaela Ghita, through an interview with Dr. Eng. Luminita Albu, INCDTP-ICPI Director.

Considering the interest of participants and the great success it has enjoyed, there is the need to continue organizing the Conference.

SIMAC-TANNING TECH 2010-09-27 BOLOGNA, ITALIA, 12-14 OTTOBRE 2010

ASSOMAC – ASOCIAȚIA NAȚIONALĂ A PRODUCĂTORILOR ITALIENI DE MAȘINI PENTRU ÎNCĂLȚĂMINTE, MAROCHINĂRIE ȘI TĂBĂCĂRIE organizează la **Bologna**, în perioada **12-14 octombrie 2010** cele două manifestări internaționale tradiționale:

- **SIMAC**, cea mai importantă manifestare expozițională internațională în sectorul de mașini și tehnologii pentru încălțăminte, marochinărie și confecții din piele;
- **TANNING-TECH**, salonul mașinilor și tehnologiilor pentru tăbăcării.

Vor fi prezentate:

- mașini și tehnologii pentru confecționarea de accesorii pentru încălțăminte și articole de marochinărie, mașini

pentru confecționarea de accesorii pentru încălțăminte, mașini pentru reparat încălțăminte, sisteme CAD-CAM, mașini de cusut, mașini pentru montarea fețelor și a tălpilor, produse chimice, mașini pentru confecționat ștanțe, matrițe etc.;

- mașini pentru tăbăcării, accesorii, produse chimice, instalații de depurare, aparatură pentru testări în laborator, engineering.

Ediția 2010 se anunță sub cele mai bune auspicii:

- vor expune peste 220 firme, pe o suprafață de peste 10.000 mp;

- vor fi prezente firme din următoarele țări: Africa de Sud, Argentina, Belgia, China, Franța, Germania, India, Italia, Marea Britanie, Spania și Suedia.

Desfășurarea, în aceeași perioadă cu SIMAC-TANNING TECH, a expoziției internaționale LINEAPELLE – ediția de toamnă (12-14 octombrie), creează posibilitatea prezenței în același loc, alături de mașinile și tehnologiile pentru încălțăminte-marochinărie, a materiilor prime, accesorilor, componentelor și informațiilor despre Modă, deci a tuturor factorilor care permit industriei de încălțăminte-marochinărie să realizeze un produs avansat din punct de vedere tehnologic și competitiv din punct de vedere comercial, care place consumatorilor.

Pentru informații puteți contacta biroul din București la tel. 021-2114240.

Mai multe informații:

www.simac-fair.it

www.tanning-tech.it

CONVENȚIA INTERNAȚIONALĂ „FROM LEATHER TO FASHION” TURBIGO, ITALIA, 16 OCTOMBRIE 2010

Conferința internațională cu titlul „De la piele la modă. Importanța formării profesionale în lanțul de aprovizionare Piele – Îmbrăcăminte – Încălțăminte – Accesorii” (From Leather to Fashion. The Importance of Professional Training in the Supply Chain Leather – Clothing – Footwear – Accessories) va avea loc **sâmbătă, 16 octombrie 2010, în Auditoriul din Turbigo, Italia.**

Un grup mare de purtători de cuvânt italieni și internaționali vor fi pune în discuție un număr mare de teme: discuțiile se vor concentra nu numai pe formarea resurselor umane și a viitorului program de cursuri, dar se va ocupa, de asemenea, de multe alte probleme legate de piele, de la importanța regiunii în care se prelucrează la sistemul de aprovizionare, care este strâns legat de modă.

Se va discuta despre piele, despre utilizarea acesteia în confecționarea hainelor High Fashion, despre valoarea adăugată a încălțăminte și a produselor din piele, precum și despre rolul și importanța obiectelor pentru design interior.

Tema formării profesionale în contextul pieței mondiale va fi analizată și se va discuta despre ceea ce a devenit o necesitate, îmbinarea nevoilor creative cu materialele și industrializarea.

Vor fi prezentate cercetări științifice care arată cum pot fi rezolvate problemele legate de crearea pieilor inovative din punct de vedere stilistic.

Se va evidenția poziția strategică a târgurilor comerciale într-un context de marketing care vizează răspândirea pielii în modă.

Se vor ilustra activitățile legate de formarea profesională efectuate în străinătate în domeniul pielăriei-încălțăminte-bunurilor din piele.

Un raport complet va fi dedicat activității „Școlii superioare de specializare pentru tehnicieni din sectorul pielăriei” (High Specialisation School for Technicians in the Leather and Skins Sector), proiect care își propune să îndeplinească nevoia de formare continuă a personalului și care este un factor extrem de important în competitivitatea și abilitățile inovatoare pentru întreprinderi și zona locală.

Convenția internațională va oferi bazele pentru dezvoltarea inițiativelor și a colaborărilor internaționale care fac legătura între piele și modă în prim-planul fiecărei activități.

Convenția va fi organizată de A.C.O.F., Asociația Culturală „Olga Fiorini”, în colaborare cu Primăria Municipiului Turbigo și Institutul G. Torno din Castano Primo în cadrul inițiativelor Asociației pentru formare la nivel înalt în domeniul pielăriei.

Mai multe informații:

<http://www.acof.it/>

APARIȚII EDITORIALE

În editura CERTEX au apărut noi lucrări ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:



EMULSII ȘI APLICAȚIILE ACESTORA

Autori: Demetra SIMION, Georgeta POPESCU, Gheorghe COARĂ, Luminița ALBU, Viorica DESELCU, Marius SIMION

Emulsiile, sisteme disperse complexe formate din: apă, ulei, emulgator (sau amestecuri de emulgatori) și substanțe introduse, au captat interesul specialiștilor prin multitudinea de domenii în care se pot utiliza: chimie, biochimie, farmacie, medicină, cosmetică, industria de pielărie și purificarea apelor reziduale, precum și datorită numărului mare de faze care se pot obține în funcție de condițiile de lucru și care au structuri diferite, ce implică proprietăți de transport specifice.

Cartea abordează și domeniul epurării apelor reziduale cu ajutorul membranelor emulsie. În industria de pielărie, un rol important îl au emulsiile pentru ungerea pielii. Sunt prezentate mecanismul gresării pieilor, fenomenul de fixare a emulsiilor în piele, tehnologiile de aplicare a produselor de ungere. Tăbăcirea cu extracte vegetale se utilizează la producerea pieilor pentru talpă, fețe încălțăminte, harnașamente, curelărie, legătorie de carte etc. A fost tratată în carte și modelarea interacțiunii polimerilor și emulsiilor de ungere cu pielea tanată.

Cartea se adresează specialiștilor, cadrelor didactice și studenților din domeniile ingineriei, chimiei, biochimiei, farmaciei, medicinei, cosmeticii și industriei de pielărie.

Lucrarea poate fi consultată la Biblioteca Institutului de Cercetări Pielărie Încălțăminte, str. Ion Minulescu nr. 93, sector 3 București, sau poate fi achiziționată la aceeași adresă.

BREVETE DE INVENȚIE

Au fost acordate noi brevete ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:

COMPOZIȚIE DE UNGERE PENTRU PIEI NATURALE Nr. 122916

Autori: Macovescu Gabriela, Coară Gheorghe, Niculescu Olga, Călin Horia

Invenția se referă la o compoziție de ungere pentru piei naturale, destinată în special tratării pieilor de bovine. Prin ungerea pieilor se urmărește încorporarea în piele, în condiții determinate, a unei cantități de materiale de ungere, în scopul obținerii unor piei finite, moi, suple, cu o anumită elasticitate și tușeu plăcut. Materialele de ungere învâluie fibrele pielii, producând o lubrifiere a lor, ceea ce face ca la uscare să nu se mai lipească între ele, iar pielea, după prelucrarea mecanică, să rămână moale și suplă.

Pieile tratate cu compoziția de ungere, conform invenției, prezintă proprietăți superioare fizico-mecanice și organoleptice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea unei materii prime nevalorificate, respectiv grăsimi și uleiuri din deșeuri;

compozițiile de ungere realizate conduc la emulsii stabile și pot fi utilizate în amestec cu alte uleiuri anionice în buchete de ungere la prelucrarea pieilor.



INFORMAȚII UTILE

PHYSICAL-MECHANICAL TESTS AND CHEMICAL ANALYSES LABORATORY LABORATORUL DE ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE ȘI ANALIZE CHIMICE

within INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute carries out the following types of physical-mechanical tests and chemical analyses accredited by RENAR:
din cadrul INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie – Încălțăminte realizează următoarele tipuri de încercări fizico-mecanice și analize chimice acreditate RENAR:

GRAVIMETRIC METHODS – PHYSICAL-MECHANICAL TESTS LABORATORY METODE GRAVIMETRICE – LABORATOR ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE

Determining water permeability – finished leathers
Determinarea permeabilității la apă – piei finite
Determining permeability, absorption and desorption of water vapors – finished leathers
Determinarea permeabilității, absorbției și desorbției vaporilor de apă – piei finite
Determining density – rubber soles and footwear; rubber ingredients
Determinarea densității – tălpi și încălțăminte de cauciuc; ingrediente de cauciuc
Determining shoe upper behavior in water under dynamic conditions – leathers for shoe uppers
Determinarea comportării la apă în condiții dinamice a fețelor de încălțăminte – piei pentru fețe de încălțăminte
Determining protection footwear soles behavior upon immersion in liquid environments – rubber soles, TR, PVC
Determinarea comportării la imersie în medii lichide a tălpilor pentru încălțăminte de protecție – tălpi cauciuc, TR, PVC

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS METODE PENTRU DEFORMAȚII SPECIFICE

Determining tensile strength and elongation – finished leathers
Determinarea rezistenței la tracțiune și a alungirii – piei finite
Determining tear strength – finished leathers
Determinarea rezistenței la sfâșiere – piei finite
Determining tensile strength and elongation – rubber
Determinarea rezistenței la tracțiune și a alungirii – cauciuc
Determining dye resistance to friction – finished leathers
Determinarea rezistenței vopsirii la frecare – piei finite
Determining resistance to repeated bending – finished leathers
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate – piei finite
Determining resistance to repeated bending – rubber soles and shoe uppers
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate – tălpi și fețe de încălțăminte din cauciuc
Determining resistance to repeated bending – entire sole
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate – talpă întreagă
Determining ShoreA hardness – rubber soles and footwear
Determinarea durității ShoreA – tălpi și încălțăminte din cauciuc
Determining abrasion resistance – materials for shoe uppers, insertions and insoles
Determinarea rezistenței la abraziune – materiale pentru fețe încălțăminte, căptușeli și branțuri

METHODS FOR RHEOLOGIC CHARACTERISTICS (VISCOSITY)
METODE PENTRU CARACTERISTICI REOLOGICE (VISCOZITATE)

Ingredients for rubber
Ingrediente pentru cauciuc
Adhesives for footwear
Adezivi pentru încălțăminte

METHODS FOR DETERMINING CONSTRUCTIVE CHARACTERISTICS OF FOOTWEAR
METODE PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR CONSTRUCTIVE ALE ÎNCĂLȚĂMINTEI

Determining adhesion capacity – adhesives for footwear
Determinarea capacității de lipire – adezivi pentru încălțăminte
Determining sole attachment resistance – on whole shoes; on samples
Determinarea rezistenței fixării tălpii – pe încălțăminte întreagă; pe epruvete
Determining uppers seams resistance – footwear
Determinarea rezistenței cusăturilor fețelor – încălțăminte

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

Determining pH value and difference number of aqueous extract – finished leathers; auxiliary materials for the leather industry; rubber ingredients
Determinarea valorii pH și a cifrei de diferență a extractului apos – piei finite; materiale auxiliare pentru industria de pielărie; ingrediente cauciuc

GRAVIMETRIC METHODS – CHEMICAL ANALYSES LABORATORY
METODE GRAVIMETRICE – LABORATOR ANALIZE CHIMICE

Determining solvent extractable substances – Finished leathers and collagen-based products; Hard rubber
Determinarea substanțelor extractibile cu solvenți – piei finite și produse colagenice; cauciuc vulcanizat
Determining water soluble substances – Finished leathers
Determinarea substanțelor solubile în apă – Piei finite
Determining tanning substances – Synthetic and vegetable tans
Determinarea substanțelor tanante – Tananți sintetici și vegetali
Determining fat substances content – Sulphated oils
Determinarea conținutului în substanțe grase – Uleiuri sulfatate
Determining ash – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea cenușii – Piei finite și produse colagenice; Tălpi și încălțăminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielărie
Determining humidity and volatile matter content – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea umidității și a conținutului de materii volatile – Piei finite și produse colagenice; Tălpi și încălțăminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielărie
Determining dry substance content – Auxiliary materials for the leather industry; Rubber ingredients; Adhesives for footwear
Determinarea conținutului de substanță uscată – Materiale auxiliare pentru industria de pielărie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încălțăminte
Determining sulphur – Hard rubber; Determining silicic-acid anhydride; Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea sulfului – Cauciuc vulcanizat; Determinarea bioxidului de siliciu; Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, fețe de încălțăminte de cauciuc
Determining outstanding total matter content – Used waters in the leather industry
Determinarea conținutului de materii totale în suspensie – Ape uzate din industria de pielărie

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

Determining chromic oxide and trivalent chrome – Finished leathers; Auxiliary materials for the leather industry
Determinarea oxidului de crom și a cromului trivalent – Piele finite; Materiale auxiliare pentru industria de pielărie
Determining total nitrogen content and dermal substance – Finished leathers and collagen-based products
Determinarea conținutului de azot total și a substanței dermice – Piele finite și produse colagenice
Determining chemical oxygen demand COD – Used waters in the leather industry
Determinarea consumului chimic de oxigen CCO – Ape uzate din industria de pielărie
Determining mineral ether extractable substances content - Used waters in the leather industry
Determinarea conținutului de substanțe extractibile cu eter de petrol – Ape uzate din industria de pielărie

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ LICHIDĂ ȘI GAZOASĂ

Determining certain azo dyes by high performance chromatography – Finished leathers
Determinarea anumitor coloranți azoici prin cromatografie de înaltă performanță – Piele finite
Determining pentachlorophenol content – Finished leathers
Determinarea conținutului de pentaclorfenol – Piele finite
Determining formaldehyde content – Finished leathers
Determinarea conținutului de formaldehidă – Piele finite

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROȘU)

Identifying PVC by infrared spectrometry – Footwear soles
Identificarea PVC prin spectrometrie în infraroșu – Tălpi încălțăminte

Physical-mechanical tests and chemical analyses not accredited by RENAR:
Încercări fizico-mecanice și analize chimice neacreditate RENAR:

SPECTROMETRIC (UV-VIS) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (UV-VIS)

Determining acid ions and organic substances in water: determining nitrites, azotates, total cyanides, acid ion surface agents, non-ionic surface agents, phenyl index, fluorine, phosphates, sulphates, sulphides
Determinarea ionilor acizi și a substanțelor organice din apă: determinarea nitriților, azotaților, cianurile totale, agenți de suprafață ioni acizi, agenți de suprafață neionici, indicele de fenil, fluor, fosfați, sulfați; sulfuri
Determining basic ions and organic substances in water: arsenic, aluminum, chrome VI, mercury, ammonium
Determinarea ionilor bazici și a substanțelor organice din apă: arsenic, aluminiu, crom VI, mercur, amoniu

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

Determining calcium oxide; Determining magnesium oxide; Determining iron trioxide; Determining aluminum trioxide – Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea oxidului de calciu; Determinarea oxidului de magneziu; Determinarea trioxidului de fier; Determinarea trioxidului de aluminiu – Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, fețe de încălțăminte de cauciuc
Identifying elastomers in rubber blends – Vulcanized and unvulcanized rubber blends, Rubber soles and shoe uppers
Identificarea elastomerilor din amestecurile de cauciuc – Amestecuri de cauciuc vulcanizate și nevulcanizate, tălpi și fețe de încălțăminte din cauciuc

LEATHER TESTS

ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE

Determining water absorption under static conditions – Finished leathers
Determinarea absorbției de apă în condiții statice – Piele finite
 Determining apparent density – Finished leathers
Determinarea densității aparente – Piele finite
 Determining bend resistance of upper and cracking index – Finished leathers
Determinarea rezistenței la îndoire a feței și a indicelui de crăpare – Piele finite
 Bend test – Finished leathers
Încercarea la îndoire – Piele finite
 Contraction index – Leathers and furs to be processed and finished leathers and furs
Indice de contracție – Piele și blănuri în curs de prelucrare și piele și blănuri finite
 Dye resistance to sweat – Finished leathers
Rezistența vopsirii la transpirație – Piele finite
 Determining softness – Finished leathers
Determinarea moliciunii – Piele finite
 Water absorption and desorption - Footwear. Insoles, insole covers
Absorbția și desorbția apei – Încălțăminte, branțuri, acoperișuri de branț
 Tensile strength – Synthetic leathers
Rezistența la tracțiune – Piele sintetice
 Tear resistance – Finished leathers
Rezistența la sfâșiere – Piele finite
 Wool pulling resistance – Finished leathers with fur
Rezistența la smulgere a lăinii – Piele finite cu blană

RUBBER TESTS

ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

Determining elasticity – hard rubber
Determinarea elasticității – cauciuc vulcanizat
 Determining tear resistance – hard rubber
Determinarea rezistenței la sfâșiere – cauciuc vulcanizat
 Residual deformation from compression – hard or thermoplastic rubber; cellular polymeric materials
Deformarea remanentă la compresie – cauciuc vulcanizat sau termoplastic; materiale polimerice celulare
 Compression resistance – Flexible cellular materials
Rezistența la compresie – materiale celulare flexibile
 Linear contraction - Flexible cellular materials
Contracția liniară – materiale celulare flexibile
 Determining adherence to textiles – Hard rubber
Determinarea aderenței la textile – cauciuc vulcanizat
 Determining repeated bending resistance (De Mattia) – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate (De Mattia) – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
 Determining accelerated ageing resistance – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenței la îmbătrânire accelerată – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
 Low temperature bend testing – hard or thermoplastic rubber
Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
 Low temperature bend testing – plastic materials
Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – materiale plastice
 Determining mass – covered textile bases
Determinarea masei – suporturi textile acoperite
 Determining adherence of covering layer – covered textile bases
Determinarea aderenței stratului de acoperire – suporturi textile acoperite
 Determining repeated bending resistance – covered textile bases
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate – suporturi textile acoperite

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

The scientific papers should be presented for publishing in Romanian and English by the Romanian authors, and in English by the foreign authors.

The text of the article should be clear and precise, as short as possible to make it understandable. As a rule, the paper should not contain more than fifteen pages, including figures, drawings and tables. The paper should be divided into heads and chapters in a logical sequence. Decimal classification is recommended. Manuscripts must meet high scientific and technical standards. All manuscripts must be typewritten using MS Office facilities, single spaced on white A4 standard paper (210 x 297 mm) in 11-point Times New Roman (TNR) font. Please note that the content of the articles is the sole responsibility of the authors.

Format. Title. Title (Centered, **12 pt.TNR** font) should be short and informative. It should describe the contents fully but concisely without the use of abbreviations.

Authors. The complete, unabbreviated names should be given (Centered, font TNR 10), along with the affiliation (institution), city, country and email address (Centered, **9 pt.TNR** font). The author to whom the correspondence should be addressed should be indicated, as well as email and full postal address.

Abstract: A brief abstract of no more than 200-250 words must accompany each manuscript (8 pt. TNR font). The abstract should describe the content and results of the paper.

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

Text. Introduction. Should include the aims of the study and results from previous notable studies.

Materials and Methods. Experimental methods should be described clearly and briefly.

Results and Discussions. This section may be separated into two parts. Unnecessary repetition should be avoided.

Conclusions. The general results of the research are discussed in this section.

Acknowledgements. Should be as short as possible.

References. Must be numbered in the paper, and listed in the order in which they appear.

Diagrams, Figures and Photographs should be constructed so as to be easy to understand and should be named "Figures"; their titles should be given below the Figure itself. The figures should be placed immediately near (after or before) the reference that is being made to them in the text. Figures should be referred to by numbers, and not by the expressions „below” or „above”. The number of figures should be kept to minimum (maximum 10 figures per paper).

Tables. Should be numbered consecutively throughout the paper. Their titles must be centered at the top of the tables (**12 pt. TNR** font). The tables text should be **9 pt. TNR** font. Their dimensions should correspond to the format of the Journal page. Tables will hold only the horizontal lines defining the row heading and the final table line. The tables should be placed immediately near (after or before) the reference that is being made to them in the text. Tables should be referred to by numbers, and not by the expressions „below” or „above”. The measure units (expressed in International Measuring Systems) must be explicitly presented.

Formulas, Equations and Chemical Reactions should be numbered by Arabic numbers in round brackets, in order of appearance, and should be centered. The literal part of formulas should be in Italics. Formulas should be referred to by Arabic numbers in round brackets.

Nomenclature. Should be adequate and consistent throughout the paper, should conform as much as possible to the rules for Chemistry nomenclature. It is preferable to use the name of the substances instead of the chemical formulas in the text.

References should be numbered consecutively throughout the paper in order of citation in square brackets; the references should list recent literature also. Footnotes are not allowed. If the cited literature is in other language than English, the English translation of the title should be provided, followed by the original language in round brackets. Example: Handbook of Chemical Engineer (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, **1951**, 87.

Citation of journal articles: all authors' names (surname, name initials), *abbreviated journal title*, article title, **year**, volume number, issue number, full page reference. Ex: Helissey, P., Giorgi-Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

In case the reference is not cited in original, the author(s) should also list the original paper that has been consulted.

Citation of texts from books: authors' full name and name (initials), title of the book, issue number in Arabic numbers, publishing house, editors name (if present), city where the book has been published, **year of publication**, the page(s) containing the text that has been cited.

Citation of patents: all authors' names (surname, name initials), or company's name, country and patent number, **date of issuance**.

Manuscripts should be submitted in electronic format by email to the following address:

Dr. Viorica DESELCU, Editor-in-chief

INCDTP - Leather and Footwear Research Institute (ICPI)
93 Ion Minulescu Street, code 030215, Bucharest, Romania
Phone: +4021-323.50.60; Fax: +4021-323.52.80.
E-mail: jlfjournal@gmail.com

INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

Lucrările științifice se vor prezenta redacției spre publicare în limba română și în limba engleză de către autorii români, și în limba engleză de către autorii străini.

Conținutul lucrării trebuie să fie clar și cât mai concis posibil. Articolele nu vor depăși 15 pagini, inclusiv figurile și tabelele. Lucrarea va fi împărțită în paragrafe și capitole într-o succesiune logică. Este recomandată clasificarea zecimală. Articolele vor întruni un înalt standard științific și tehnic. Toate manuscrisele vor fi editate utilizând facilitățile MS Office (Word '97 sau ulterioare) pe hârtie albă A4 standard (210 x 297 mm) cu font Times New Roman (TNR) 11, spațiere la un rând. Conținutul articolelor este responsabilitatea autorilor.

Formatul lucrărilor. Titlu. Titlul trebuie să descrie concis conținutul lucrării fără a folosi abrevieri. Titlul va fi centrat, font TNR 12.

Autori. Se preferă numele complet al autorilor (Centrat, font TNR 10), împreună cu afilierea (instituția), orașul, țara și adresa de email (Centrat, font TNR 9). Se va indica autorul pentru corespondență cu adresa completă.

Rezumat: Un rezumat de 200-250 cuvinte va însoți lucrarea (font TNR 8). Rezumatul trebuie să descrie conținutul lucrării și rezultatele obținute.

Cuvinte cheie. Se vor prezenta 3-5 cuvinte cheie.

Textul lucrărilor. Introducere. Va include obiectivele studiului și rezultatele studiilor relevante anterioare.

Materiale și Metode. Metodele experimentale vor fi descrise clar și pe scurt.

Rezultate și Discuții. Această secțiune poate fi separată în două părți. Se vor evita repetițiile care nu sunt necesare.

Concluzii. În această secțiune vor fi discutate rezultatele generale ale cercetării.

Mulțumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

Bibliografie. Referințele bibliografice vor fi numerotate în lucrare și listate în ordinea în care apar în text.

Diagrame, figuri și fotografii. Vor fi construite în așa fel încât să fie ușor de înțeles și vor fi denumite „Figuri”; denumirea lor va fi dată sub figura propriu-zisă. Ele vor fi plasate imediat lângă (înainte sau după) referirea care se face la ele în text. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu prin cuvintele „mai sus” sau „mai jos”. Numărul figurilor să fie cel strict necesar (maxim 10).

Tabele. Vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare va avea un titlu, centrat deasupra tabelului (TNR 11). Textul tabelului va respecta fontul TNR 9. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Tabelele vor prezenta numai liniile orizontale ce delimitează capul de tabel și sfârșitul tabelului. Tabelele vor fi plasate imediat lângă (înainte sau după) referirea care se face la ele în text. Referirile la tabele se vor face prin numere, nu prin cuvintele „mai sus” sau „mai jos”. Unitățile de măsură folosite (exprimate în Sistem Internațional) trebuie prezentate explicit.

Formule, ecuații și reacții chimice. Vor fi numerotate cu cifre arabe, în paranteză mică în ordinea apariției, și vor fi plasate centrat. Partea literală a formulelor trebuie să fie scrisă cu caractere italice. Referirile din text la formule se pot face prin numere arabe scrise între paranteze rotunde.

Nomenclatură. Trebuie să fie corespunzătoare și univocă, să se conformeze pe cât posibil regulilor pentru nomenclatura în chimie, iar în text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice.

Referințe bibliografice. Vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării, și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate; bibliografia va conține și lucrări recent publicate. Nu este permisă folosirea notelor de subsol. Dacă lucrările citate sunt în altă limbă decât limba engleză, se va oferi titlul în limba engleză, urmat de precizarea limbii originale în paranteză rotundă. Exemplu: Handbook of Chemical Engineer (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, **1951**, 87.

Citarea articolelor din reviste: numele tuturor autorilor (nume, inițiale prenume), titlul articolului, *titlul abreviat al periodicului*, **anul apariției**, numărul volumului, numărul ediției, paginile de început și sfârșit ale articolului. Ex: Helissey, P., Giorgi-Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

În cazul în care referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și lucrarea care a fost consultată.

Citarea textelor din cărți: numele și prenumele (inițiala) autorilor, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numele editorilor (dacă este cazul), localitatea, **anul apariției**, pagina (sau paginile) la care se face referirea.

Citarea brevetelor: numele tuturor autorilor (nume, inițiale prenume), sau firmei, țara și numărul brevetului, **data**.

Manuscrisele se vor predă în format electronic la următoarea adresă, prin email:

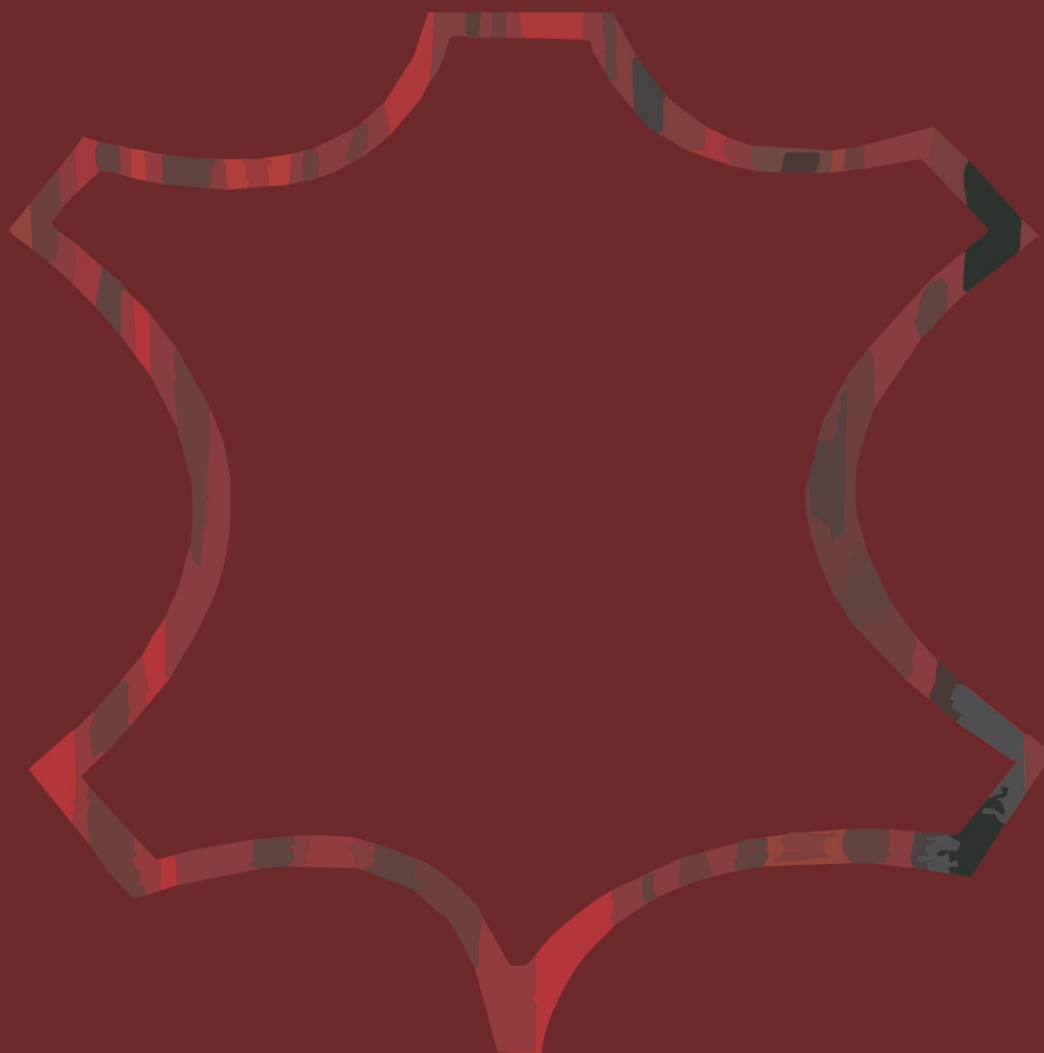
Dr. Viorica DESELCU Editor șef

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie – Încălțăminte (ICPI)

Str. Ion Minulescu nr. **93.**, cod 030215, București, România, Tel: +4021-323.50.60, Fax: +4021-323.52.80, E-mail: jlfjournal@gmail.com



INCOTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE



LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL MINISTERULUI EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI INOVĂRII DIN ROMÂNIA
AUTORITATEA NAȚIONALĂ PENTRU CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ