REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

June / Iunie 2011
Volume / Volumul 11
Issue / Ediţia 2

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

PIELĂRIE/LEATHER ÎNCĂLŢĂMINTE/FOOTWEAR BUNURI DE CONSUM DIN CAUCIUC/RUBBER GOODS

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 Lucreţiu Pătrăşcanu str., sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

SCOP ŞI OBIECTIVE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE are ca scop prezentarea celor mai actuale contribuţii şi iniţiative în ştiinţă şi tehnologie din România şi Europa de Sud-Est. Revista publică lucrări de cercetare originale, cu caracter experimental şi teoretic, urmate de informaţii ştiinţifice, tehnice, economice şi statistice, informaţii despre conferinţe, congrese, simpozioane, cu scopul stimulării diseminării rezultatelor ştiinţifice.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE abordează domenii cheie privind noile sisteme şi tehnologii aplicate în sectoarele pielărie, încălţăminte şi bunuri de consum din cauciuc; biomateriale, dispozitive medicale pe bază de colagen, biochimia colagenului; mediu; inovare; patrimoniu cultural din piele şi pergament; management şi marketing, asigurarea calităţii; aplicaţii IT în aceste sectoare, şi alte domenii conexe.

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educaţiei, Cercetării şi Inovării din România, Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică. Mulţumim pentru suport Confederaţiei Asociaţiilor Naţionale ale Tăbăcarilor şi Confecţionerilor din Comunitatea Europeană – COTANCE, Belgia; Asociaţiei Producătorilor de Piele şi Blană din România, APPBR, România; Federaţiei Patronale a Textilelor, Confecţiilor şi Pielăriei – FEPAIUS, România.

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti.

INDEXARE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE este recunoscută în România de către Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice din Învăţământul Superior (CNCSIS), în Categoria B+, şi este indexată în baze de date internaţionale: Chemical Abstracts Service (CAS) Database, SUA, CAB Database (CAB International, UK) şi COMPENDEX Elsevier.

ABONAMENTE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (ISSN 1583-4433) apare trimestrial, fiind publicată de către Institutul Naţional de Cercetare - Dezvoltare Pentru Textile şi Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie - Încălţăminte (ICPI) Bucureşti, România.

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

Abonamentele (nu includ cheltuieli de expediţie) se pot încheia la redacţie, pe adresa:

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

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

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie-Încălţăminte, Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti, Tel./fax: + 40 21 323 52 80,

e-mail: jlfjournal@gmail.com

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

EDITOR IN CHIEF
Dr. Viorica DESELNICU
Scientific Secretary
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITOR
Dr. Luminita ALBU
Director
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ASSISTANT
Dr. Dana Corina DESELNICU
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ADVISORY BOARD

Prof. Dr. Aurel ARDELEAN
Western University "Vasile Goldis" Arad
94-96 Revolutiei Blvd., 310025, Arad, Romania
Member of the Romanian Academy of Medical Sciences,
Member of Academy of Science, New York
Tel./Fax: +40 257 28 03 35
e-mail: rectorat@uvvg.ro

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

Assoc. 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.: +40 21 319 1900; + 40 21 319 1901
Fax: +40 21 319 1899
e-mail: icefaceus@yahoo.com

Lecturer Dr. Zenovia MOLDOVAN
University of Bucharest
90-92 Şos. 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., Iasi, 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

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Govindan DEVIKAVATHI Victor JOHN SUNDAR Chellappa MURALIDHARAN	Leather dyeing: can the process overcome water quality restrictions?	Vopsirea pieilor: este posibil ca procesul să surmonteze restricţiile privind calitatea apei?	La teinture des cuirs: peut le processus surmonter les restrictions sur la qualité de l'eau ?	79
Maria Daniela STELESCU Daniela BERECHET Dana GURAU	The influence of high density polyethylene added to ionic thermoplastic elastomer compounds based on maleinized ethylene-propylene terpolymer rubber	Influenţa introducerii polietilenei de înaltă densitate în compoundurile de elastomeri termoplastici ionici pe bază de cauciuc terpolimer etilenă-propilenă maleinizat	L'influence de l'introduction du polyéthylène haute densité dans les composés d'élastomères thermoplastiques ioniques à base de caoutchouc éthylène-propylène terpolymère malleinisé	91
Mariana DRISCU Mariana PASTINA	CRISPIN Dynamics 3D – New solution for shoemakers, creating and modifying the shoe last	CRISPIN Dynamics 3D – Soluţii noi pentru producătorii de încălţăminte, crearea şi modificarea calapoadelor	CRISPIN Dynamics 3D – De nouvelles solutions pour les fabricants des chaussures, la réalisation et la modification des formes pour chaussures	109
Gabriela CRACIUN Elena MANAILA Daniel IGHIGEANU	Polymeric flocculants based on acrylamide and acrylic acid obtained by electron beam irradiation	Materiale polimerice floculante pe bază de acrilamidă şi acid acrilic obţinute prin iradiere cu electroni acceleraţi	Des floculants polymériques à base d'acrylamide et d'acide acrylique obtenus par irradiation à faisceau d'électrons	121
Melinda PRUNEANU Stelian Sergiu MAIER Vasilica MAIER Viorica DESELNICU	The study of pretanning bovine skins with oligomeric benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin	Studiul pretăbăcirii pieilor bovine cu răşina oligomeră melamin-formaldehidică benzensulfonată	L'étude du prétannage des cuirs bovins à l'aide de la résine oligomérique mélamine-formaldéhyde benzènesulfonique	133
Ana Maria VASILESCU Constantin PETRESCU Cristinel MOVILA	Designing and creating a support infrastructure for quick and semi-customized footwear manufacturing	Proiectarea şi elaborarea unei infrastructuri de susţinere pentru realizarea rapidă şi semi-particularizată a încălţămintei	La conception et la création d'une infrastructure de soutien pour la fabrication rapide des chaussures semi-personnalisées	149
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	163
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	165
	National and International Events	Evenimente interne şi internaţionale	Evénements nationaux et internationaux	167
	Patents	Brevete de invenţie	Brevets d'invention	168
	Editorial news	Apariţii editoriale	Nouvelles éditoriales	169
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	170

LEATHER DYEING: CAN THE PROCESS OVERCOME WATER QUALITY RESTRICTIONS?

VOPSIREA PIEILOR: ESTE POSIBIL CA PROCESUL SĂ SURMONTEZE RESTRICŢIILE PRIVIND CALITATEA APEI?

Govindan DEVIKAVATHI*, Victor JOHN SUNDAR, Chellappa MURALIDHARAN

Leather Process Technology Division, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267

LEATHER DYEING: CAN THE PROCESS OVERCOME WATER QUALITY RESTRICTIONS?

ABSTRACT. Dyeing is a process carried out to impart the required colour to the leather. Dyeing of leather plays an important role in the final appearance and aesthetics of leather. Water is the medium currently employed by the leather industry for the conversion of raw hides and skins to leather, including dyeing. Water quality, particularly in the places of tannery clusters in Tamil Nadu, India, was assessed. Many clusters are identified with water hardness in the range of 20000-35000 ppm. Dyeing is carried out by sourcing out the water in these areas. An attempt has been made to study the effect of hardness on the dyeing of leather using different classes of present day dyestuffs. Some interesting results have emerged based on the study carried out. The influence of water quality associated with the physico-chemical characteristics of the dyed leather is also reported in this paper. Apart from the need for significant quantity of water for dyeing, the quality of water plays an important role in leather making.

KEY WORDS: dyeing, dyes, hard water, colour, softness.

VOPSIREA PIEILOR: ESTE POSIBIL CA PROCESUL SĂ SURMONTEZE RESTRICŢIILE PRIVIND CALITATEA APEI?

REZUMAT. Vopsirea este un proces efectuat pentru a oferi pielii culoarea dorită. Vopsirea pielii joacă un rol important în aspectul final şi estetic al pielii. Apa este mediul utilizat în prezent în industria de pielărie pentru prelucrarea pieilor brute în piele finită, inclusiv pentru vopsire. S-a evaluat calitatea apei, în special în zona grupurilor de tăbăcării din Tamil Nadu, India. Multe grupuri de tăbăcării se confruntă o duritate a apei în intervalul 20.000-35.000 ppm. În aceste zone, vopsirea se realizează cu apă din alte surse. S-a încercat studierea efectului durităţii apei asupra vopsirii pielii utilizând diferite clase de coloranţi care se folosesc în prezent. Ca urmare a studiului realizat, au reieşit câteva rezultate interesante. În această lucrare se discută influenţa calităţii apei asupra caracteristicilor fizico-chimice ale pielii vopsite. În afară de necesitatea unei cantităţi importante de apă pentru vopsire, calitatea apei joacă un rol important în fabricarea pielii.

CUVINTE CHEIE: vopsire, coloranţi, apă dură, culoare, moliciune.

LA TEINTURE DES CUIRS: PEUT LE PROCESSUS SURMONTER LES RESTRICTIONS SUR LA QUALITÉ DE L'EAU ?

RÉSUMÉ. La teinture est un processus effectué pour fournir la couleur désirée au cuir. La teinture du cuir joue un rôle important dans l'esthétique finale de la peau. L'eau est le moyen actuellement utilisé dans l'industrie du cuir pour le traitement des peaux en cuir fini, y compris la teinture. On a évalué la qualité de l'eau, en particulier dans les groupes de tanneries de Tamil Nadu, en Inde. De nombreux groupes sont confrontés à une dureté de l'eau dans la gamme de 20.000 à 35.000 ppm. Dans ces régions, la teinture est faite avec de l'eau provenant d'autres sources. On a tenté d'étudier l'effet de la dureté de l'eau sur la teinture du cuir en utilisant différentes classes de colorants qui sont utilisés aujourd'hui. Suite à l'étude, on a révélé des résultats intéressants. Cet article examine aussi l'influence de la qualité de l'eau associée aux propriétés physico-chimiques du cuir teint. Outre la nécessité d'importantes quantités d'eau pour la teinture, la qualité de l'eau joue un rôle important dans la production de la peau.

MOTS CLÉS: teinture, colorant, eau dure, couleur, douceur.

INTRODUCTION

The color of the leather is closely linked to the finishing operation and finished leather [1]. The success of the tannery mainly depends among other factors on the quality of water available to a tanner [2]. Water is one of the abundantly used chemical in leather making process [3]. It is known that the water containing hardness and chlorides, when used in the dyeing process, adversely affects the quality of the final product. If the salt content or the hardness is high, the electrolytes present in the water precipitate the dyes or weaken the shade and result in change of the expected

INTRODUCERE

Culoarea pielii este strâns legată de operaţiunile de finisare şi de pielea finită [1]. Succesul într-o tăbăcărie depinde, în principal, printre alţi factori, de calitatea apei disponibile [2]. Apa este una dintre cele mai abundente substanţe chimice utilizate în procesul de fabricare a pielii [3]. Este cunoscut faptul că atunci când se utilizează în procesul de vopsire apă dură care conţine cloruri, aceasta afectează în mod negativ calitatea produsului final. Dacă duritatea sau conţinutul de sare este mare, electroliţii prezenţi în apă precipită coloranţii sau diminuează nuanţa, ducând la schimbarea culorii preconizate [4]. Se poate observa, de asemenea,

* *Correspondence to: Govindan DEVIKAVATHI, Leather Process Technology Division, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267*

shade [4]. It may also be observed that the effect of dyeing due to the hardness is almost same irrespective of the color of the dye [5]. Hardness and chlorides of ground water in tannery clusters is about 20000-35000 ppm and is considered not suitable for processing based on existing methods. Dyeing is one of the critical operations of leather making deciding final value of leather. Hence a study has been undertaken to identify the effect of varying degrees of hardness in the leather dyeing.

EXPERIMENTAL

Leather dyeing trials were carried out using water with 20000 ppm total hardness, water containing 20000 ppm chlorides and compared with dyeing carried out with distilled water (control).

Materials

Experiments were performed with four different classes of dyes: acid, direct, basic, and metal complex dye (1:2). The dyes used are as follows:

Acid dye - C.I. Acid Blue 113

Direct dye - C.I. Direct Black 168

Metal complex dye - C.I. Acid Red 131

Basic dye used in the experiment is Basic Black, a heterogeneous dye.

Procedure for Dyeing of Leather

Method followed for the preparation of hard water is given below and the process adapted for dyeing is given in Tables 1 and 2.

Preparation of Hard Water

A standard method is followed to prepare standard hard water, in order to avoid regional variations. 1.0 g of pure, dry calcium carbonate is dissolved in minimum quantity of dilute HCl. To expel excess of acid and CO_2, the contents were boiled. The residue is dissolved in distilled water to make 1 L solution. The hardness of this solution would be 1 g/L or 1,000 ppm or 1 mg/mL. Each mL of this solution thus contains 1 mg of $CaCO_3$ equivalent hardness [6]. For experimental trials 20000 ppm hardness water is prepared as per standard procedure. Chloride hardness water, which is due to calcium chloride and magnesium chloride, was prepared by dissolving required quantities of calcium and magnesium chloride in

că efectul durităţii apei asupra vopsirii este aproape acelaşi, indiferent de culoarea colorantului [5]. Duritatea şi clorurile din apele freatice utilizate în grupurile de tăbăcării este de aproximativ 20.000-35.000 ppm şi este considerată nepotrivită pentru prelucrarea pielii pe baza metodelor existente. Vopsirea este una dintre operaţiunile critice de fabricare a pielii, determinând valoarea finală a pielii. Prin urmare, s-a efectuat un studiu pentru a identifica efectul diferitelor grade de duritate a apei asupra vopsirii pielii.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-au efectuat încercări de vopsire a pielii utilizând apă cu duritate totală de 20.000 ppm, apă cu 20.000 ppm conţinut de cloruri şi s-a făcut o comparaţie cu vopsirea efectuată cu apă distilată (proba martor).

Materiale

Experimentele au fost efectuate utilizând patru clase diferite de coloranţi: coloranţi acizi, direcţi, bazici şi metal-complecşi (1:2). Coloranţii utilizaţi sunt următorii:

Colorant acid - C.I. Acid Blue 113

Colorant direct - C.I. Direct Black 168

Colorant metal-complex - C.I. Acid Red 131

Colorantul bazic folosit în experiment este Basic Black, un colorant eterogen.

Procedeu de vopsire a pielii

Metoda aplicată pentru prepararea apei dure este redată în continuare, iar procesul adaptat pentru vopsire este redat în Tabelele 1 şi 2.

Prepararea apei dure

S-a aplicat o metodă standard pentru a pregăti apa dură obişnuită, pentru a evita variaţii regionale. Se dizolvă 1.0 g de carbonat de calciu anhidru pur într-o cantitate minimă de HCl diluat. Pentru a îndepărta excesul de acid şi de CO_2 s-a fiert conţinutul. Reziduul s-a dizolvat în apă distilată pentru a obţine 1 L de soluţie. Duritatea acestei soluţii ar fi de 1 g/L, 1.000 ppm sau 1 mg/mL. Astfel, fiecare mL din această soluţie conţine 1 mg de $CaCO_3$ de duritate echivalentă [6]. Pentru studiile experimentale, se prepară apă cu duritatea de 20.000 ppm conform procedurii standard. Apa dură cu conţinut de cloruri, care se datorează clorurii de calciu şi clorurii de magneziu, a fost pregătită prin dizolvarea cantităţilor necesare de clorură de calciu şi de

distilled water. For the study, 20000 ppm chloride hardness water is prepared [5]. Control trials were carried out with distilled water.

magneziu în apă distilată. Pentru studiu s-a preparat apă cu conţinut de cloruri cu duritatea de 20.000 ppm [5]. Încercările pe proba martor au fost efectuate cu apă distilată.

Table 1: Process for dyeing of leather
Tabelul 1: Procesul utilizat la vopsirea pieilor

Process and chemicals *Proces şi substanţe chimice*	%	Comments *Observaţii*
Washing *Spălare*		
Water *Apă*	200	20 min
Neutralisation *Neutralizare*		
*Water **Apă*	150	
Sodium formate *Formiat de sodiu*	1	
Sodium bicarbonate *Bicarbonat de sodiu*	1	
Water *Apă*	10	3X15 min pH 5.5
Washing *Spălare*		
Water *Apă*	200	20 min
Retanning and fatliquoring *Retăbăcire şi ungere*		
Water *Apă*	100	
Phenolic syntan *Sintan fenolic*	10	60 min
Synthetic fatliquor *Agent de ungere sintetic*	10	60 min Drained *60 min Scurs*
Dyeing *Vopsire*		
Water *Apă*	150	
*Dye **Colorant*	2.5	60 min
Fixing *Fixare*		
Formic acid *Acid formic*	2	
Water *Apă*	10	3X15+ 30 min drained/washed/drained *3X15+ 30 min scurs/spălat/scurs*
		Set, dried, staked, buffed *Aşezat pe boc, uscat, întins pe capră, şlefuit*

*Water - 20000ppm total hardness water and 20000 ppm of Chlorides
**Apă – apă cu duritate totală de 20.000 ppm şi 20.000 ppm conţinut de cloruri*
*Dye - Acid, direct, basic and metal complex dye
**Colorant – acid, direct, bazic şi metal-complecşi*

Table 2: Dyeing with basic dye
Tabelul 2: Vopsirea cu coloranţi bazici

Process and chemicals *Proces şi substanţe chimice*	%	Comments *Observaţii*
Washing *Spălare*		
Water *Apă*	200	20 min
Neutralisation *Neutralizare*		
*Water **Apă*	150	
Sodium formate *Formiat de sodiu*	1	
Sodium bicarbonate *Bicarbonat de sodiu*	1	
Water *Apă*	10	3X15 min pH 5.5
Washing *Spălare*		
Water *Apă*	200	20 min
Retanning and fatliquoring *Retăbăcire şi ungere*		
Water *Apă*	150	
Acrylic syntan *Sintan acrilic*	2	20 min
Synthetic fatliquor *Agent de ungere sintetic*	2	20 min
Phenolic syntan *Sintan fenolic*	6	30 min
Synthetic fatliquor *Agent de ungere sintetic*	8	60 min
Formic acid *Acid formic*	2	
Water *Apă*	10	3X15+ 30 drained/washed/drained *3X15+ 30 scurs/spălat/scurs*
Water *Apă*	150	
Basic dye *Colorant bazic*	2.5	60 min drained/washed/drained *60 min scurs/spălat/scurs*
		Set, dried, staked, buffed *Aşezat pe boc, uscat, întins pe capră, şlefuit*

*Water - 20000ppm total hardness water and 20000 ppm of Chlorides
**Apă – apă cu duritate totală de 20.000 ppm şi 20.000 ppm conţinut de cloruri*

Chrome tanned leather was used as a raw material for dyeing experiments. Neutralization, retanning and fatliquoring process was carried out before the commencement of dyeing process. Neutralization is the process performed to neutralize the free acid formed during the reaction of chrome with substrate. If the dyeing is performed without neutralization the cationic charge reacts very quickly with the anionic dyes, which will be fixed rapidly on the surface, giving uneven shades with poor penetration. Neutralization would reduce the surface cationic charge of the leather and help in more uniformly distributing the post tanning chemicals to get the desired properties in the final leather. A mixture of sodium formate and sodium bicarbonate is used to adjust the pH 4.5-5.0. It is necessary to wash the leathers thoroughly after neutralization to remove the salts formed during the process. If not removed, salts may pose problems in dyeing operation. Retanning improves feel and substance of the leather. Phenolic condensation products were used for retanning process. Fatliquoring is a process of coating the surface of the fibres and fibrils of the leather with a thin layer of lubricant, which imparts the required degree of softness to the leathers so that the fibres slide over one another without friction. Synthetic fatliquors (long chain hydrocarbons, esters of long chain fatty acids with alcohols) were used in the fatliquoring process. The retanning, fatliquoring process is kept standard for all dyeing trials. Dyeing process was carried out with acid, basic, direct and metal complex dyes individually. The dyes after penetration into the leathers were fixed by the addition of formic acid as per the conventional process.

Color Measurements

Reflectance measurements were carried out using a Mitton Roy Color Mate HDS instrument. The L, a, b and c values were recorded.

Exhaustion Studies in the Dyeing Experiments

The leathers are dyed with 2.5% of dyestuffs on the shaved weight, irrespective of the class of dyes. The calibration curves for all the dyes were prepared. Optical Density (OD) values for used dye liquor were found using spectrophotometer. From the calibration curves, the concentrations of dyes in the exhaust dye liquor were found.

S-a utilizat pielea tăbăcită cu crom ca materie primă pentru experimentele de vopsire. Procesele de neutralizare, retăbăcire şi ungere au fost efectuate înainte de începerea procesului de vopsire. Neutralizarea este procesul efectuat pentru a neutraliza acidul liber format în timpul reacţiei cromului cu substratul. În cazul în care vopsirea se efectuează fără neutralizare, grupările pielii încărcate cationic reacţionează foarte repede cu coloranţii anionici, care se vor fixa rapid pe suprafaţa pielii, rezultând nuanţe inegale şi o penetrare slabă. Neutralizarea reduce încărcarea cationică de la suprafaţa pielii şi ajută la distribuirea mai uniformă a substanţelor chimice după tăbăcire pentru a obţine proprietăţile dorite la pielea finită. Se utilizează un amestec de formiat de sodiu şi bicarbonat de sodiu pentru ajustarea pH-ului la 4,5-5,0. Este necesar ca pieile să fie bine spălate după neutralizare pentru a elimina sărurile formate în timpul procesului. Dacă nu sunt eliminate, sărurile pot crea probleme la operaţiunea de vopsire. Retăbăcirea îmbunătăţeşte tuşeul şi masa pielii. La procesul de retăbăcire s-au utilizat produse de condensare fenolică. Ungerea este un proces de acoperire a suprafeţei fibrelor şi fibrilelor pielii cu un strat subţire de lubrifiant, care conferă pieilor gradul necesar de moliciune, astfel încât fibrele să alunece una peste cealaltă fără a se produce frecare. În procesul de ungere s-au utilizat agenţii de ungere sintetici (hidrocarburi cu lanţ lung, esteri ai acizilor graşi cu lanţ lung cu alcooli). S-a utilizat procesul standard de retăbăcire şi ungere la toate experimentele de vopsire. Procesul de vopsire a fost efectuat separat cu coloranţi acizi, bazici, direcţi şi pe bază de complecşi metalici. După penetrarea coloranţilor în piele aceştia au fost fixaţi prin adăugare de acid formic, conform procesului convenţional.

Măsurarea culorii prin reflexie

Măsurarea factorului de reflexie a fost efectuată utilizând un instrument Mitton Roy Color Mate HDS. S-au înregistrat valorile L, a, b şi c.

Studierea epuizării coloran?ilor în urma experimentelor de vopsire

Pieile fălţuite sunt vopsite cu 2,5% din coloranţi, indiferent de clasa de coloranţi. S-au determinat curbele de etalonare pentru toţi coloranţii. Valorile densităţii optice (DO) pentru soluţia colorantului folosit au fost determinate cu ajutorul spectrofotometrului. Cu ajutorul curbelor de etalonare s-a determinat concentraţia coloranţilor în soluţia de colorant epuizată.

Softness Measurement

Softness was determined using the softness tester in accordance with IUP-36. The softness of the leather is measured using the ST 300 D digital leather softness tester.

Măsurarea moliciunii

Moliciunea a fost determinată folosind aparatul de testare a moliciunii în conformitate cu IUP-36. Moliciunea pielii s-a măsurat cu aparatul digital de testare a moliciunii pielii ST 300 D.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Leather dyeing experiments were carried out using water with 20000 ppm total hardness, water containing 20000 ppm chlorides and with distilled water for acid dye, basic dye, direct dye and metal complex dye.

Acid Dye

The colour measurement values of dyed leathers of control and experiments are shown in Table 3.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Experimentele de vopsire a pielii au fost efectuate folosind apă cu duritate totală 20.000 ppm, apă cu 20.000 ppm conţinut de cloruri şi apă distilată pentru colorant acid, colorant bazic, colorant direct şi colorant metal-complex.

Coloranţi acizi

Valorile culorii probelor de piele vopsită (martor şi experimente) sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Color measurement values of leathers for acid dye
Tabelul 3: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant acid

Sample *Probă*	L*	a*	b*	C	H	ΔE
Control *Martor*	31.578	13.768	-20.784	24.931	303.521	-
Expt-1	29.390	12.099	-12.041	17.040	315.140	1.588
Expt-2	32.735	13.379	-19.768	23.870	304.091	8.517

Control – distilled water
Martor – apă distilată
Expt 1 – 20000 ppm chlorides water
Expt 1 – 20.000 ppm apă cu conţinut de cloruri
Expt 2 – 20000 ppm hardness water
Expt 2 – 20.000 ppm apă dură

It is observed that the dyeing process carried out with 20000 ppm hardness water shows a total color difference (ΔE) of 8.5 when compared to that of a control. The dyeing experiment with 20000 ppm chlorides water shows a total color difference of only (ΔE) of 1.5 when compared with the control. ΔL is significantly lower for experimental leathers compared to control leathers, indicating that control leathers are lighter in shade than the experimental leathers. The total hardness of water showed a major change when leathers were dyed with acid dyes. However, chloride

Se observă că procesul de vopsire efectuat cu apă cu duritate 20.000 ppm arată o diferenţă totală de culoare (ΔE) de 8,5 în comparaţie cu cea a probei martor. Experimentul de vopsire cu apă cu 20000 ppm conţinut de cloruri indică o diferenţă de culoare totală de doar 1,5 (ΔE) în comparaţie cu proba martor. ΔL este semnificativ mai mic pentru probele experimentale, comparativ cu probele martor, indicând faptul că pielea martor are o nuanţă mai deschisă decât cea a probelor experimentale. Duritatea totală a apei a produs o schimbare majoră atunci când pieile au fost vopsite cu coloranţi acizi. Cu toate acestea, apa dură cu conţinut

hardness exhibited marginal change compared with control.

de cloruri a prezentat modificări nesemnificative comparativ cu proba martor.

Direct Dye

The color measurement values of leathers dyed with direct dye for control and experiment are given in Table 4.

Coloranţi direcţi

Valorile culorii probelor de piele vopsite cu colorant direct (martor şi experimente) sunt prezentate în Tabelul 4.

Table 4: Color measurement values of leathers for direct dye
Tabelul 4: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant direct

Sample *Probă*	L*	a*	b*	C	H	ΔE
Control *Martor*	24.744	2.816	-0.148	2.820	356.995	-
Expt-1	35.327	3.658	-0.316	3.671	355.221	11.300
Expt-2	35.900	4.002	-1.501	4.274	339.435	10.617

It is observed that leathers processed with 20000 ppm total hardness water showed a total color difference (ΔE) of 11.3 when compared to that of a control. The dyeing process with 20000 ppm chlorides shows a total color difference (ΔE) of 10.6 when compared with control. ΔL is significantly higher for experimental leathers compared to control leathers, indicating that control leathers are darker in shade than the experimental leathers in accordance with the equation mentioned. This implies that hardness of water has dominant influence in the case of dyeing with direct dyes.

Se observă că pieile prelucrate cu apă cu duritate totală de 20.000 ppm au prezentat o diferenţă totală de culoare de 11,3 (ΔE) în comparaţie cu cea a probei martor. Procesul de vopsire cu apă cu 20.000 ppm conţinut de cloruri indică o diferenţă totală de culoare de 10,6 (ΔE) în comparaţie cu proba martor. ΔL este semnificativ mai mare pentru probele experimentale, comparativ cu proba martor, indicând faptul că proba martor are o nuanţă mai închisă decât probele experimentale, în conformitate cu ecuaţia menţionată. Acest lucru arată faptul că duritatea apei are o influenţă dominantă în cazul vopsirii cu coloranţi direcţi.

Basic Dye

Table 5 shows the color measurement values of control and experiment leathers processed with basic dye.

Coloranţi bazici

Tabelul 5 prezintă valorile culorii probelor de piele (martor şi experimente) prelucrate cu colorant bazic.

Table 5: Color measurement values of leathers for basic dye
Tabelul 5: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant bazic

Sample *Probă*	L*	a*	b*	C	H	ΔE
Control *Martor*	17.586	1.295	0.194	1.309	8.525	-
Expt-1	19.220	1.889	0.643	1.996	18.804	3.457
Expt-2	20.926	1.023	1.046	1.463	45.646	1.795

It is observed that leathers from experimental process show a total color difference (ΔE) of 3.3 when compared to that of a control process. The dyeing process carried out with 20000 ppm chlorides water shows a total color difference of only (ΔE) of 1.5, ΔL shows a less variation for control and experimental leathers. The changes observed were negligible.

Se observă că probele experimentale de piele prezintă o diferenţă totală de culoare de 3,3 (ΔE) în comparaţie cu cea a probei martor. Procesul de vopsire efectuat cu apă cu 20.000 ppm conţinut de cloruri indică o diferenţă totală de culoare de doar 1,5 (ΔE). ΔL prezintă o variaţie mai mică atât la proba martor, cât şi la probele experimentale. Modificările observate au fost neglijabile.

Metal Complex Dyes

The color measurement values of leathers of control and experimental leathers dyed with metal complex dye are given in Table 6.

Coloranţi metal-complecşi

Valorile culorii probelor de piele (martor şi experimentale) vopsite cu coloranţi metal-complecşi sunt prezentate în Tabelul 6.

Table 6: Color measurement values of leathers for metal complex dye
Tabelul 6: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant metal-complex

Sample *Probă*	L*	a*	b*	C	H	ΔE
Control *Martor*	55.871	39.290	7.741	40.405	11.145	-
Expt-1	54.106	38.251	7.516	38.961	11.121	2.119
Expt-2	55.109	39.326	7.670	40.067	11.036	0.766

It is observed that leathers from experimental dyeing process show a total color difference (ΔE) of 2.0 when compared to that of a control dyeing process. Δa and Δb show near zero values, which imply that the color has not been altered more. The impact of hardness on metal complex dye was practically insignificant.

Se observă că probele experimentale prezintă o diferenţă totală de culoare de 2,0 (ΔE) în comparaţie cu proba martor. Δa şi Δb prezintă valori aproape de zero, ceea ce indică faptul că nu s-a mai modificat culoarea. Impactul durităţii asupra colorantului metal-complex a fost practic nesemnificativ.

Exhaustion Studies and Softness

Exhaustion studies were carried out for all dyeing experiments. The exhaustion results are tabulated in Table 7.

Analiza epuizării şi a moliciunii

S-a efectuat analiza epuizării pentru toate experimentele de vopsire. Rezultatele epuizării sunt listate în Tabelul 7.

Table 7: Percentage of exhaustion of dyes
Tabelul 7: Procentul de epuizare a coloranţilor

Dyes *Coloranţi*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Acid dye *Colorant acid*	92+ 5	85+ 5	80+5
Direct dye *Colorant direct*	76+5	65+5	56+5
Basic dye *Colorant bazic*	92+5	81+5	86+5
Metal complex dye *Colorant metal-complex*	80+5	76+5	85+5

From the results it is observed that no major change is seen in the exhaustion of acid dyes when compared with control. In the case of direct dye the exhaustion is decreased by 20% for the leather processed with the hard water. With the basic dye exhaustion is comparable for control and experimental. No change is observed in the exhaustion of metal complex dyes for the control and experimental trials with hard water. Softness measurement values were tabulated in Table 8.

Din rezultate se observă că nu s-a produs nicio schimbare majoră la epuizarea coloranţilor acizi, în comparaţie cu proba martor. În cazul coloranţilor direcţi, epuizarea scade cu 20% la pielea prelucrată cu apă dură. La coloranţii bazici, epuizarea este comparabilă pentru proba martor şi probele experimentale cu apă dură. Nu se observă nicio schimbare la epuizarea coloranţilor metal-complecşi pentru proba martor şi pentru probele experimentale cu apă dură. Valorile moliciunii au fost listate în Tabelul 8.

Table 8: Softness measurement values (mm)
Tabelul 8: Valorile moliciunii (mm)

Dyes *Coloranţi*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Acid dye *Colorant acid*	6.07	5.97	5.51
Direct dye *Colorant direct*	6.46	6.40	6.23
Basic dye *Colorant bazic*	5.87	5.14	5.12
Metal complex dye *Colorant metal-complex*	5.15	5.10	4.95

No major change is seen in the softness values for both control and experimental. Visual assessment data for the control and the experimental trials with acid, direct, basic, and metal complex dyes were tabulated in Tables 9, 10, 11, 12.

Nu se observă nicio schimbare majoră a valorilor moliciunii atât la proba martor, cât şi la probele experimentale. Datele de evaluare vizuală pentru proba martor şi pentru probele experimentale cu coloranţi acizi, direcţi, bazici şi metal-complecşi sunt prezentate în Tabelele 9, 10, 11, 12.

Table 9: Visual assessment of leathers for acid dye
Tabelul 9: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranţii acizi

Parameter *Parametru*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Shade uniformity *Uniformitatea nuanţei*	Good *Bună*	Good *Bună*	Moderate *Moderată*
Shade intensity *Intensitatea nuanţei*	Good *Bună*	Slightly lighter *Uşor mai deschisă*	Darker *Mai închisă*
Penetration of dye *Pătrunderea colorantului*	3	2	2
Differential Dyeing *Vopsire diferenţiată*	Nil *Nul*	Affinity for flesh side *Afinitate pentru partea cărnoasă*	Affinity for flesh side *Afinitate pentru partea cărnoasă*
Tone changes *Schimbări de ton*	Nil *Nul*	Nil *Nul*	Nil *Nul*
Softness *Moliciune*	8	7	8
Grain Smoothness *Fineţea feţei*	9	8	8

Table 10: Visual assessment of leathers for direct dye
Tabelul 10: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranţii direcţi

Parameter *Parametru*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Shade uniformity *Uniformitatea nuanţei*	Good *Bună*	Moderate *Moderată*	Moderate *Moderată*
Shade intensity *Intensitatea nuanţei*	Good *Bună*	Lighter *Mai deschisă*	Lighter *Mai deschisă*
Penetration of dye *Pătrunderea colorantului*	4	2	2
Differential Dyeing *Vopsire diferenţiată*	Nil *Nul*	Nil *Nul*	Nil *Nul*
Tone changes *Schimbări de ton*	Nil *Nul*	Nil *Nul*	Nil *Nul*
Softness *Moliciune*	8	7	8
Grain Smoothness *Fineţea feţei*	9	8	8

Table 11: Visual assessment of leathers for basic dye
Tabelul 11: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranţii bazici

Parameter *Parametru*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Shade uniformity *Uniformitatea nuanţei*	Good *Bună*	Good *Bună*	Good *Bună*
Shade intensity *Intensitatea nuanţei*	Good *Bună*	Lighter *Mai deschisă*	Good *Bună*
Penetration of dye *Pătrunderea colorantului*	1-2	1-2	1-2
Differential Dyeing *Vopsire diferenţiată*	Nil *Nul*	Affinity for flesh side *Afinitate pentru partea cărnoasă*	Affinity for flesh side *Afinitate pentru partea cărnoasă*
Tone changes *Schimbări de ton*	Redder *Mai roşu*	Slightly greener *Uşor spre verde*	Slightly *Uşoare*
Softness *Moliciune*	8	7	8
Grain Smoothness *Fineţea feţei*	9	8	8

Table 12: Visual assessment of leathers for metal complex dye
Tabelul 12: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranţii metal-complecşi

Parameter *Parametru*	Control *Martor*	Expt-1	Expt-2
Shade uniformity *Uniformitatea nuanţei*	Good *Bună*	Good *Bună*	Good *Bună*
Shade intensity *Intensitatea nuanţei*	Good *Bună*	Good *Bună*	Good *Bună*
Penetration of dye *Pătrunderea colorantului*	4	2-3	2-3
Differential Dyeing *Vopsire diferenţiată*	Nil *Nul*	Nil *Nul*	Nil *Nul*
Tone changes *Schimbări de ton*	Nil *Nul*	Nil *Nul*	Nil *Nul*
Softness *Moliciune*	8	8	7
Grain Smoothness *Fineţea feţei*	8-9	8-9	8-9

CONCLUSIONS

The study has led to the following major observations. Presence of chlorides even up to 20000 ppm did not adversely affect leather dyeing with acid, basic and metal complex dyes. However, dyeing with direct dye in water of 20000 ppm chlorides did not produce satisfactory results. Presence of total hardness of about 20000 ppm resulted in poor dyeing characteristics when acid and direct dyes were used. However, basic and metal complex dyeing did not exhibit this behavior. With reference to the effect of hardness and chloride content on exhaustion of dyestuffs, only marginal impairment was observed. Marginal impairments on organoleptic properties were also observed when water quality was altered. This study, though limited to one dye in each class of dyes, has given some interesting results on the behavior of dyes with the hardness water in the dyeing of leather, probably providing the choice of dyes that could be used even with hard water.

CONCLUZII

Studiul a condus la următoarele observaţii majore. Prezenţa clorurilor, chiar şi până la 20.000 ppm nu a afectat vopsirea pielii cu coloranţi acizi, bazici şi metal-complecşi. Cu toate acestea, vopsirea cu coloranţi direcţi în apă cu conţinut de cloruri de 20.000 ppm nu a oferit rezultate satisfăcătoare. Prezenţa durităţii totale de aproximativ 20.000 ppm a oferit caracteristici slabe de vopsire atunci când s-au utilizat coloranţi acizi şi direcţi. Cu toate acestea, coloranţii bazici şi cei metal-complecşi nu au prezentat acest comportament. Referitor la efectul durităţii şi al conţinutului de cloruri la epuizarea coloranţilor, s-a observat doar o deteriorare nesemnificativă. Deteriorări nesemnificative privind proprietăţile organoleptice s-au observat, de asemenea, atunci când calitatea apei a fost modificată. Deşi se limitează la un singur colorant din fiecare clasă de coloranţi, acest studiu a dat rezultate interesante privind comportamentul coloranţilor în apă dură la vopsirea pieilor, oferind alternative pentru coloranţi care ar putea fi utilizaţi chiar şi cu apă dură.

REFERENCES

1. O'Flaherty, F., Roddy, N.T., Lollar, R.M., The Chemistry and Technology of Leather, **1978**, Reinhold Publishing Corporation, New York.
2. Kamat, D.H., Krishnan, T.S., Quality Control and Standardization in Leather Industry, CLRI Report, **1978**, 133.
3. John Sundar, V., Ramesh, R., Rao, P.S., Saravanan, P., Sridharanath, B., Muralidharan, C., Water Management in Leather Industry, *J. Sci. Ind. Res.*, **2001**, 60, 443.
4. Sharphouse, J.H., Leather Technician Handbook, **1983**, Leather Producers Association Northampton.
5. Selvaragavan, R., Vijayalakshmi, K., Raghunatha Rao, D., The Influence of Various Electrolytes and Hardwaters on the Stability of Fatliquor Emulsion, *Leather Science*, **1975**, 22, 266.
6. Jain, P.C., Jain, M., Engineering Chemistry, **2002**, Dhanpat Rai Publications, New Delhi.

THE INFLUENCE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE ADDED TO IONIC THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOUNDS BASED ON MALEINIZED ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER RUBBER

INFLUENŢA INTRODUCERII POLIETILENEI DE ÎNALTĂ DENSITATE ÎN COMPOUNDURILE DE ELASTOMERI TERMOPLASTICI IONICI PE BAZĂ DE CAUCIUC TERPOLIMER ETILENĂ-PROPILENĂ MALEINIZAT

Maria Daniela STELESCU*, Daniela BERECHET, Dana GURAU

INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: dmstelescu@yahoo.com

THE INFLUENCE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE ADDED TO IONIC THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOUNDS BASED ON MALEINIZED ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER RUBBER

ABSTRACT. This paper studies the influence of high-density polyethylene on the characteristics of ionic thermoplastic elastomers based on maleinized ethylene-propylene terpolymer rubber (EPDM-g-MA). Ionic thermoplastic elastomers were obtained by processing elastomers containing ionisable groups, namely EPDM-g-MA, by introducing metal salts or polyvalent metal oxides which can react with functional groups of ionisable molecules forming ionic fields, as well as introducing fillers, ionic plasticizers, polyolefins, antioxidants etc. From the results obtained it was noticed that upon increasing the amount of high-density polyethylene (HDPE) introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase and elasticity and residual elongation decrease. These effects prove that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and on their molar ratios. The blend containing 80 phr (parts per hundred rubber) polyethylene was selected, as it had the optimum values of hardness, modulus, tear strength and good values for tensile strength, elongation at break and elasticity. This blend was used to make ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator. The new types of granules were characterized and their functionality and the reproducibility of the technology by means of which they were obtained were demonstrated. They can be used to obtain new types of soles and toplifts for footwear, to make protection equipment, to obtain gaskets, hoses, conveyor belts which are resistant to concentrated acids and bases etc.
KEY WORDS: maleinized ethylene-propylene terpolymer, high-density polyethylene, ionic thermoplastic elastomers.

INFLUENŢA INTRODUCERII POLIETILENEI DE ÎNALTĂ DENSITATE ÎN COMPOUNDURILE DE ELASTOMERI TERMOPLASTICI IONICI PE BAZĂ DE CAUCIUC TERPOLIMER ETILENĂ-PROPILENĂ MALEINIZAT

REZUMAT. În această lucrare s-a studiat influenţa polietilenei de înaltă densitate asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici ionici pe bază de cauciuc terpolimer etilenă-propilenă maleinizat (EPDM-g-AM). Obţinerea elastomerilor termoplastici ionici s-a realizat prin prelucrarea elastomerilor care conţin grupări ionizabile, şi anume EPDM-g-AM, prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenţi care pot reacţiona cu grupările funcţionale ale moleculelor ionizabile formând domenii ionice, precum şi introducerea de şarje, plastifianţi ionici, poliolefine, antioxidanţi etc. Din rezultatele obţinute s-a observat că odată cu mărirea cantităţii de polietilenă de înaltă densitate (HDPE) introduse în amestecurile de EPDM-g-AM creste duritatea, modulul şi rezistenţa la sfâşiere şi scad elasticitatea şi alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietăţile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenţi şi de fracţiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conţine 80 phr (părţi la 100 părţi de cauciuc) polietilenă, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durităţii, modulului, rezistenţei la sfâşiere şi valori bune ale rezistenţei la rupere, alungirii la rupere şi elasticităţii. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator. Noile tipuri de granule au fost caracterizate şi s-a demonstrat funcţionalitatea şi reproductibilitatea tehnologiei de obţinere a acestora. Acestea se pot utiliza pentru obţinerea unor noi tipuri de tălpi şi capace de toc pentru încălţăminte, la realizarea de echipamente de protecţie, la obţinerea de garnituri, furtunuri, benzi transportoare rezistente la acizi şi baze concentrate etc.
CUVINTE CHEIE: terpolimer etilenă-propilenă maleinizat, polietilenă de înaltă densitate, elastomeri termoplastici ionici.

L'INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ DANS LES COMPOSÉS D'ÉLASTOMÈRES THERMOPLASTIQUES IONIQUES À BASE DE CAOUTCHOUC ÉTHYLÈNE-PROPYLÈNE TERPOLYMÈRE MALLEINISÉ

RÉSUMÉ. Dans cet article on a étudié l'influence du polyéthylène haute densité sur les caractéristiques des élastomères thermoplastiques ioniques à base de caoutchouc éthylène-propylène terpolymère malleinisé (EPDM-g-MA). L'obtention d'élastomères thermoplastiques ioniques a été atteinte par le traitement des élastomères contenant des groupes ionisables, nommément EPDM-g-MA, par introduisant des sels de métaux ou des oxydes métalliques polyvalents qui peuvent réagir avec des groupes fonctionnels des molécules ionisables en formant domaines ioniques, et aussi par l'introduction de charges, plastifiants ioniques, polyoléfine, antioxydants, etc. D'après les résultats on a observé que l'augmentation de la quantité de polyéthylène haute densité (PEHD) introduite dans les mélanges en EPDM-g-MA suscite l'augmentation de la dureté, du module et de la résistance à la déchirure et la réduction de l'élasticité et de l'allongement résiduel. Ces résultats démontrent que les propriétés des mélanges de polymères dépendent des caractéristiques des polymères composants et de leurs fractions molaires. On a sélectionné le mélange contenant 80 pcc (partie pour cent en caoutchouc) polyéthylène car il a présenté les meilleures valeurs de la dureté, du module, de la résistance à la déchirure et de bonnes valeurs de la résistance à la rupture, de l'allongement à la rupture et de l'élasticité. On l'en a utilisé pour obtenir des granules d'élastomères thermoplastiques ioniques dans l'extrudeuse-granulateur de laboratoire. Les nouveaux types de granules ont été caractérisés et on a démontré la fonctionnalité et la reproductibilité de la technologie pour les obtenir. Ils peuvent être utilisés pour l'obtention de nouveaux types de semelles et de bonbouts pour chaussures, pour le développement des équipements de protection, pour obtenir des joints, des tuyaux, des courroies transporteuses résistantes aux acides et aux bases concentrées, etc.
MOTS CLÉS: éthylène-propylène terpolymère maleinisé, polyéthylène haute densité, élastomères thermoplastiques ioniques.

* *Correspondence to: Maria Daniela STELESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: dmstelescu@yahoo.com*

INTRODUCTION

An ionomer, or ionic polymer, is an ion-containing polymer with limited ionic bonds in its backbone or network structure [1–4]. These ions could be cationic, such as quaternary ammonium, sulfonium or phosphonium ions, or anionic, such as carboxylic, sulphonic, or phosphonic ions. Ionomers differ from water swellable or soluble polyelectrolytes with their low ionic contents, typically containing 10% or lower ionic groups. By definition, ionomers exist in either the salt or ionized form. Hence, a metal salt of poly(ethylene-co-methacrylic acid) is an ionomer, but a poly(ethylene-co-methacrylic acid) is not. Ions in ionomers are covalently bonded to the polymer backbone or network balanced with mobile counter-ions where their mobility depends on the ionic bond strength, the temperature, and the presence of preferential plasticizers. Since these limited ionic groups are typically surrounded by low dielectricconstant non-ionic co-monomers, the aggregation of ions in ionomers is commonly observed, if their chain conformation could accommodate.

Depending on the chain conformational freedom and ionic contents, the ion aggregation in bulk ionomers varies from simple ionic pairs, to ionic multiplets, and to ionic clusters [5]. The multiplets are presumed to act as small physical crosslinks whereas the formation of clusters imparts a phase separated domain morphology. Cluster formation with corresponding failure of time–temperature superposition was indicated in poly(styrene-co-sodium methacrylate)s containing greater than 6 mol % methacrylate.

Below 6 mol %, multiplets were assumed to be present in these polymers that observed thermorheological simplicity [6]. It is because of these ionic associations that enhancements in mechanical properties were obtained in ionomers. These ionic aggregates in ionomers have been found to be thermally stable until the polymer decomposes [7]. Ionomers flow by a hindered ion-hopping mechanism, where ions are transported between aggregates, resulting in significantly increased viscosity values [8].

INTRODUCERE

Un ionomer, sau un polimer ionic, este un polimer care conţine ioni cu un număr limitat de legături ionice în lanţul principal (catena de bază) sau în structura reţelei [1-4]. Aceşti ioni ar putea fi cationici, cum ar fi ionii de amoniu cuaternar, de sulfoniu sau de fosfoniu, sau anionici, cum ar fi ionii carboxilici, sulfonici sau fosfonici. Ionomerii diferă de polielectroliţi care sunt solubili sau se pot gonfla în apă, prin conţinutul lor scăzut de ioni, care cuprinde de obicei grupări ionice în proporţie de 10% sau mai puţin. Prin definiţie, ionomerii există fie în formă de săruri, fie în formă ionizată. Prin urmare, o sare a copolimerului polietilenă-acid metacrilic cu un metal este un ionomer, dar copolimerul polietilenă-acid metacrilic nu este. Ionii din ionomeri sunt legaţi prin legături covalente de lanţul principal sau de reţea, fiind echilibraţi cu contra-ioni mobili a căror mobilitate depinde de rezistenţa legăturii ionice, de temperatură, şi de prezenţa plastifianţilor preferenţiali. Deoarece acest număr limitat de grupări ionice sunt de obicei înconjurate de co-monomerii neionici cu constanţă dielectrică mică, se observă frecvent agregarea ionilor în ionomeri, în cazul în care conformaţia lanţului acestora permite acest lucru.

În funcţie de libertatea conformaţională a lanţului şi de conţinutul ionic, agregarea ionilor în ionomeri variază de la perechi ionice simple la multipleţi ionici, şi la structuri ionice ample de tip ciorchine („cluster”) [5]. Se presupune că multipleţii acţionează ca reticulări fizice slabe între catene în timp ce formarea de clustere conferă o morfologie cu domenii de faze separate. Formarea de clustere cu eroarea corespunzătoare a suprapunerii timp-temperatură a fost indicată la copolimerii polistiren-metacrilat de sodiu care conţin mai mult de 6 mol % grupări metacrilat.

Sub 6 mol %, s-a presupus că multipleţii erau prezenţi în acei polimeri care prezentau caracteristici termoreologice [6]. Datorită acestor asociaţii ionice s-au obţinut îmbunătăţiri ale proprietăţilor mecanice la ionomeri. Aceste agregate ionice din ionomeri s-au dovedit a fi stabile din punct de vedere termic până ce polimerul se descompune [7]. Curgerea ionomerilor are loc printr-un mecanism de disociere a ionilor, în care ionii sunt transportaţi între agregate, având ca

This increase in ionomer viscosity depends on the difficulty in ion hopping which, in turn, is related to the cohesive strength of the ionic aggregate [2].

The first patent for a carboxylic elastomer was issued to I.G. Farben-industrie in 1933 [9]. Ionic interactions, or ionic crosslinks, are present in carboxylated rubbers vulcanized by metal-oxides in the presence or absence of sulfur [10]. These ionic associations raised the strength of the based rubber (without carboxyl groups), at the expense of elasticity, improved its hardness, abrasion resistance, film forming properties, and adhesion [11]. Most widely used commercial carboxylated rubber products are those based on diene rubbers, including butadiene, butadiene-acrylonitrile, and butadiene-styrene, copolymerized with acrylic or methacrylic acid. Ionic groups have been incorporated in other elastomers and rubbers, such as chlorosulfonated polyethylene metal salts (Hypalon), perfluorosulfonated ionomers (Nafion), sulfonated poly(ethylene-co-propyleneco-5-ethylidene 2-norbornene), or sulfo-EPDM [12], and polyurethane ionomers [13].

In order to obtain ionic thermoplastic elastomers, the following techniques can be used [14-28]: (1) obtaining elastomers containing ionisable monomeric units in the molecule by synthesis or directly obtaining ionic thermoplastic elastomers; (2) chemical modification of elastomers in order to obtain ionisable groups along the polymer chain; (3) processing elastomers containing ionisable groups by introducing polyvalent metal salts or metal oxides which can react with functional groups of ionisable molecules forming ionic domains, as well as by introducing charges, ionic plasticizers, polyolefins, antioxidants etc. in order to obtain compounds of ionic thermoplastic elastomers which can be used in various applications depending on their composition. Out of these, in this paper the third method, namely processing elastomers containing ionisable groups by introducing polyvalent metal salts or metal oxides.

In order to improve certain properties of thus obtained compounds, such as tensile strength, tear strength, resistance to chemical agents etc. other polymers can be added to the compound. Choosing the

rezultat valori semnificativ crescute ale vâscozităţii [8]. Această creştere a vâscozităţii ionomerilor depinde de dificultatea disocierii ionilor, care, la rândul său, este legată de forţa de coeziune a agregatului ionic [2].

Primul brevet privind un elastomer carboxilic a fost acordat grupului industrial I.G. Farben în 1933 [9]. Interacţiunile ionice, sau reticulările ionice, sunt prezente în cauciucurile carboxilate vulcanizate cu oxizi de metal, în prezenţa sau absenţa sulfului [10]. Aceste asociaţii ionice au crescut rezistenţa cauciucului de bază (fără grupările carboxil), în detrimentul elasticităţii, au îmbunătăţit duritatea, rezistenţa la abraziune, proprietăţile de formare a peliculelor şi aderenţa [11]. Cel mai des utilizate produse comerciale din cauciuc carboxilat sunt cele pe bază de cauciucuri dienice, incluzând butadiena, butadien-acrilonitrilul, şi butadien-stirenul, copolimerizate cu acid acrilic sau metacrilic. Grupările ionice au fost încorporate în alte tipuri de elastomeri şi cauciucuri, cum ar fi sărurile de metal ale polietilenei clorosulfonate (Hypalon), ionomerii perfluorosulfonaţi (Nafion), copoli(etilenă-propilenă 5-etilidenă 2-norbornenă) sulfonată [12], şi ionomeri poliuretanici [13].

Pentru obţinerea elastomerilor termoplastici ionici se pot utiliza următoarele tehnici [14-28]: (1) obţinerea prin sinteză a elastomerilor care conţin în moleculă unităţi monomerice ionizabile sau obţinerea directă a elastomerilor termoplastici ionici; (2) modificarea chimică a unor elastomeri în vederea obţinerii de-a lungul lanţului polimeric a unor grupări ionizabile; (3) prelucrarea elastomerilor care conţin grupări ionizabile prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenţi care pot reacţiona cu grupările funcţionale ale moleculelor ionizabile formând domenii ionice, precum şi introducerea de şarje, plastifianţi ionici, poliolefine, antioxidanţi etc. pentru a obţine compounduri de elastomeri termoplastici ionici care se pot utiliza în diverse aplicaţii în funcţie de compoziţia lor. Dintre acestea, în această lucrare se va utiliza a treia metodă, şi anume, prelucrarea elastomerilor care conţin grupări ionizabile prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenţi.

Pentru a îmbunătăţi anumite proprietăţi ale compoundurilor astfel obţinute cum ar fi rezistenţa la rupere, la sfâşiere, la agenţi chimici etc. se pot adăuga şi alţi polimeri în compound. Alegerea tipului de polimer

type of polymer depends on its miscibility with the basic elastomer. Some researchers [29-33] have studied the miscibility of two or more polymers and have established that, in order to obtain blends with superior characteristics, polymer selection is to be done depending on the following criteria: polarity, solubility, degree of crystallinity, surface tension, structure etc. In this paper the influence of high density polyethylene on the characteristics of thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA is studied.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials: (1) maleinized ethylene-propylene terpolymer rubber (EPDM-g-MA) Royaltuf 485 (specific weight 0.85 g/cm^3, melting point 109°C, maleic anhydride content 0.5 %, semicrystalline structure), (2) high-density polyethylene (HDPE) Hostalen GC 7260 (density 0.962 g /cm^3, Vicat B/50 softening temperature of 72°C), (3) neutralization agent – zinc oxide quality I (zinc oxide content 99.2 %, humidity 0.15 %, free zinc 0.14 %) in the presence of stearic acid (fatty acid titre of 59, without mineral acidity), (4) ionic plasticizer – zinc stearate (zinc content 10.5%, melting point 127°C), (5) Ultrasil VN3 precipitated silica filler (pH 6.7, 2% volatile matter at 105°C), (6) non-ionic plasticizer – Texpar oil 22 paraffin oil (specific weight 0.87 g/cm^3, viscosity at 20°C of 46 mm^2/s, flashing point 200°C) and (7) Irganox 1010 antioxidant (melting temperature 38-40°C and purity 98%).

Sample Preparation

Blends were prepared by means of blending technique, on a laboratory electrically heated roller mill equipped with cooling system. Friction was 1:1.1 and working temperature 150-170°C. Table 1 gives the formulations to study the influence of the amount of HDPE on the properties of EPDM-g-AM blends. The amount of HDPE was varied from 0 to 80 phr (parts per hundred rubber).

se face în funcţie de miscibilitatea acestuia cu elastomerul de bază. Unii cercetători [29-33] au studiat miscibilitatea dintre doi sau mai mulţi polimeri şi au stabilit că, pentru a se realiza amestecuri cu caracteristici superioare, selectarea polimerilor se va face în funcţie de următoarele criterii: polaritate, solubilitate, grad de cristalinitate, tensiune superficială, structură etc. În această lucrare, se studiază influenţa polietilenei de înaltă densitate asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici pe bază de EPDM-g-AM.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat următoarele materiale: (1) cauciuc terpolimer etilenă-propilenă maleinizat (EPDM-g-AM) Royaltuf 485 (greutate specifică 0,85 g/cm^3, punct de topire 109°C, conţinut de anhidridă maleică 0,5%, structură semicristalină), (2) polietilenă de înaltă densitate (HDPE) Hostalen GC 7260 (densitate 0,962 g/cm^3, temperatură de înmuiere Vicat B/50 de 72°C), (3) agent de neutralizare oxid de zinc calitatea I (conţinut de oxid de zinc 99,2%, umiditate 0,15%, zinc liber 0,14%) în prezenţa acidului stearic (cu titrul acizilor graşi de 59 şi fără aciditate minerală), (4) plastifiant ionic stearatul de zinc (conţinut de zinc 10,5%, punct de topire 127°C), (5) şarjă silice precipitată Ultrasil VN3 (pH 6.7, 2% materiale volatile la 105°C), (6) plastifiant neionic uleiul parafinic Texpar oil 22 (greutate specifică 0,87 g/cm^3, viscozitate la 20°C de 46 mm^2/s, punct de inflamabilitate 200°C) şi (7) antioxidant Irganox 1010 (temperatură de topire 38-40°C şi puritate 98%).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au preparat prin intermediul tehnicii de amestecare, pe un valţ de laborator încălzit electric şi prevăzut cu sistem de răcire. Fricţia a fost de 1:1,1 iar temperatura de lucru de 150-170°C. Tabelul 1 prezintă recepturile realizate pentru determinarea influenţei cantităţii de HDPE asupra proprietăţilor amestecurilor EPDM-g-AM. Cantitatea de HDPE a variat de la 0 la 80 phr (părți la 100 părți de cauciuc).

Table 1: Formulations elaborated to determine the influence of introducing HDPE in elastomer compounds based on EPDM-g-MA rubber, expressed in phr (parts per 100 parts of rubber)
Tabelul 1: Recepturile realizate pentru determinarea influenţei introducerii HDPE în compoundurile de elastomeri pe bază de cauciuc EPDM-g-AM, exprimate în phr (părţi la 100 părţi de cauciuc)

No. *Nr. crt.*	Material / Blend symbol *Material / Simbol amestec*	O0	O20	O40	O80
1	Royaltuf 485 EPDM-g-MA *EPDM-g-AM Royaltuf 485*	100	100	100	100
2	Hostalen GC 7260 HDPE *HDPE Hostalen GC 7260*	0	20	40	80
3	Zinc oxide *Oxid de zinc*	20	20	20	20
4	Stearic acid *Acid stearic*	2	2	2	2
5	Zinc stearate *Stearat de zinc*	20	20	20	20
6	Ultrasil VN3 *Ultrasil VN3*	30	30	30	30
7	Texpar oil 22 paraffin oil *Ulei parafinic Texpar oil 22*	10	10	10	10
8	Irganox 1010 antioxidant *Antioxidant Irganox 1010*	2	2	2	2

The blend constituents were added in the following sequence: roll binding of EPDM-g-MA and HDPE (5-8'), embedding zonc oxide, stearic acid and antioxidant (2'), introducing zinc stearate, paraffin oil and filler (5'), homogenizing the blend and removing it from the roll in 2 mm thick sheets (4').

Plates required for physical-mechanical tests have been made by compression molding, using an electrically heated hydraulic press, at a temperature of 160°C, pressure of 150 MPa, to obtain sheets of dimension 11.5 x 11.5 x 0.2 cm^3. The vulcanization time was 20' and it was measured by means of Monsanto Rheometer.

The blends were easy to process and the plates necessary for physical-mechanical tests had a corresponding appearance.

Granulation of blends was done on an extruder-granulator equipped with feeder, screw with three heating areas, granulating head and knives to obtain granules. This operation was performed only for the selected blend. Feeding was done using material in the form of strips 2-3 mm thick and 20-30 cm long,

Constituenţii amestecului s-au adăugat în următoarea ordine: legarea pe valţ a EPDM-g-AM şi a HDPE (5-8'), înglobarea oxidului de zinc, a acidului stearic şi a antioxidantului (2'), introducerea stearatului de zinc, a uleiului parafinic şi a şarjei (5'), omogenizarea amestecului şi scoatere de pe valţ sub formă de foaie de cca 2 mm grosime (4').

Plăcile necesare pentru testele fizico-mecanice s-au realizat prin compresie, utilizând o presă hidraulică încălzită electric, la o temperatură de 160°C, presiune de 150 MPa, pentru a obţine foi de dimensiunile 11,5 x 11,5 x 0,2 cm^3. Timpul de vulcanizare a fost de 20' şi a fost măsurat cu ajutorului unui reometru Monsanto.

Amestecurile au avut o bună prelucrabilitate, iar plăcile necesare determinărilor fizico-mecanice obţinute au avut un aspect corespunzător.

Granularea amestecurilor s-a realizat pe un extruder-granulator prevăzut cu gură de alimentare, şnec cu trei zone de încălzire, cap de granulare şi cuţite pentru obţinerea granulelor. Această operaţie s-a realizat numai pentru amestecul selectat. Alimentarea s-a realizat cu material sub formă de fâşii cu o grosime de 2-3 mm şi o lungime de 20-30 cm, obţinute în urma

obtained as a result of homogenizing blends. The thermal regime for obtaining ionic thermoplastic elastomer granules is presented in Table 2.

realizării şi omogenizării amestecurilor. Regimul termic pentru obţinerea granulelor de elastomeri termoplastici ionici este prezentat în Tabelul 2.

Table 2: Thermal regime of extruder-granulator upon obtaining EPDM-g-AM rubber granules
Tabelul 2: Regimul termic al extruderului-granulator la obţinerea granulelor de cauciuc EPDM-g-AM

Type of ionic thermoplastic elastomer granules *Tip de granule de elastomeri termoplastici ionici*	Area 1, °C *Zona 1, °C*	Area 2, °C *Zona 2, °C*	Area 3, °C *Zona 3, °C*	Jet, °C *Duză, °C*
O80	150-180	160-190	150-170	160

Upon the granulation operation it was made sure that the time of keeping EPDM-g-MA rubber blend in the extruder-granulator corresponds to that required to achieve ionic cross-linking, determined using the rheometer (20').

The obtained granules were then cooled and homogenized.

The plates needed to determine the physical-mechanical indices of ionic thermoplastic elastomer granules were obtained through the injection method in a mould with two cavities using an electric injection machine.

Laboratory Tests

Dumb-bell shaped test pieces were cut from the moulded sheets previously conditioned for 24 h at room temperature. Tensile tests were performed using a Schoppler strength at a crosshead speed of 460 mm/min according to ISO 37/2005. Data, such as tensile modulus (M100 and 300), tensile strength and elongation at break (Eb), were obtained from the tests. Tearing strength tests were carried out with a Schoppler strength tester with testing speed 460 mm/min, using angular test pieces (type II) in according to SR EN 12771/2003. Hardness was measured by using a hardener tester according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schoob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986. All measurements were taken several times and the result values were averaged on 3 to 5 measurements. Test specimens were cut off from plates of 150 x 150 x 2 mm by means of an automatic punching die.

La operaţia de granulare s-a avut în vedere ca timpul de staţionare a amestecului de cauciuc EPDM-g-AM în extruderul-granulator să corespundă cu cel necesar realizării reticulării ionice, determinat cu ajutorul reometrului (20').

Granulele obţinute au fost apoi răcite şi omogenizate.

Plăcile necesare pentru determinarea indicilor fizico-mecanici ai granulelor de elastomeri termoplastici ionici s-au obţinut prin metoda injecţiei într-o matriţă cu două cuiburi utilizând o maşină de injecţie electrică.

Teste de laborator

Eşantioanele în formă de haltere au fost tăiate din foile turnate condiţionate anterior timp de 24 h la temperatura camerei. Încercările la tracţiune au fost efectuate folosind un test Schoppler la o viteză de 460 mm/min. conform ISO 37/2005. Din aceste determinări s-au obţinut valorile: modulul de elasticitate (M100 şi 300), rezistenţa la tracţiune şi alungirea la rupere (Eb). Testele de rezistenţă la sfâşiere au fost efectuate cu un aparat Schoppler cu viteza de testare de 460 mm/min., folosind epruvete unghiulare (tip II), conform SR EN 12771/2003. Duritatea a fost măsurată cu ajutorul unui dispozitiv de testare a durităţii conform ISO 7619-1/2004 folosind epruvete cu grosime de 6 mm. Elasticitatea a fost evaluată cu o maşină de testare de tip Schoob folosind epruvete de 6 mm grosime, conform ISO 46662/1986. Toate măsurătorile au fost efectuate de mai multe ori şi s-a făcut media valorilor rezultate în urma a 3-5 măsurători. Epruvetele au fost tăiate din plăci de 150 x 150 x 2 mm, cu ajutorul unei ştanţe de decupat.

Accelerated ageing trial was done according to SR ISO 188/2001 using the hot air circulation oven method. Similar samples to those used for tensile testing and for hardness determination were used. Test duration was of 7 days and temperature of 70±1ºC. The results were compared with those from samples not subjected to ageing.

Melt flow index of the thermoplastic materials was measured by means of an extrusion plastometer (capillary rheometer) at 190°C and a 10 kg load was employed according to ISO 1133/2003. Three measurements were carried out to obtain each data point.

The densities of elastomer samples were measured according to ISO 2781/2008.

Determining abrasion resistance was done according to STAS 6699/1989, the cylinder method, using a pressure of 10 N. Abrasion resistance was expressed by relative volume loss in relation to calibrated abrasive paper. A wearing tester with abrasive cloth and abrasive based on normal electro-corundum on dressed cloth substrate with granulation of 212–80 m (PE 80) according to STAS 1469-83, whose abrasiveness must be of 180–220 mg control rubber. The samples used were obtained from rolled blends and pressed by cutting with a rotating die and have cylindrical shape, with a diameter of 16 mm and height of min. 6 mm.

Flexion resistance (Ross Flex) was determined according to SR 7645/1994. Samples were obtained by punching rubber plates and have rectangular shape. The trial was performed using a Ross Flex device, monitoring crack marks on each sample at intervals of 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h, 72h, 96h.

Determining permanent deformation in compression was done according to SR 8664:1970. Samples were obtained by punching rubber plates and have the shape of 6 mm thick discs. Determinations were performed for a compression of 25% at the temperature of 23ºC for 22 h.

In order to determine the action of liquids, volume and mass variation was monitored using the volumetric and gravimetric methods according to SR ISO 1817/2000. Immersion time was 22±0.25 h. The samples used had a volume of 1-3 cm^3 and a uniform thickness of 2±0.2 mm.

Încercarea la îmbătrânire accelerată s-a realizat conform SR ISO 188/2001 utilizând metoda cu etuva cu circulaţie de aer cald. S-au utilizat epruvete similare cu cele folosite pentru încercarea la tracţiune şi cele necesare pentru determinarea durităţii. Durata încercării a fost de 7 zile, iar temperatura de 70±1°C. Rezultatele s-au comparat cu cele obţinute pe epruvete nesupuse la îmbătrânire.

Indicele de curgere a topiturii materialelor termoplastice s-a măsurat cu ajutorul unui plastometru de tip extruder (reometru capilar) la 190°C şi s-a folosit o greutate de 10 kg conform ISO 1133/2003. S-au efectuat trei măsurători pentru a obţine o medie.

Densităţile probelor de elastomeri au fost măsurate conform ISO 2781/2008.

Determinarea rezistenţei la abraziune s-a realizat conform STAS 6699/1989, metoda cu cilindru, utilizând o forţă de apăsare de 10 N. Rezistenţa la abraziune s-a exprimat prin pierderea relativă de volum în raport cu o hârtie abrazivă etalonată. S-a utilizat un uzurometru cu o pânză abrazivă cu abraziv pe bază de electrocorindon normal pe suport din ţesătură apretată cu granulaţia 212-80 m (tip PE 80) conform STAS 1469-83, a cărei putere abrazivă trebuie să fie de 180-220 mg cauciuc etalon. Epruvetele utilizate s-au obţinut din amestecuri vălţuite şi presate prin tăiere cu o ştanţă rotativă şi au formă cilindrică, cu diametrul de 16 mm şi înălţimea de min. 6 mm.

Rezistenţa la flexionare (Ross Flex) s-a determinat conform SR 7645/1994. Epruvetele s-au obţinut prin ştanţare din plăci de cauciuc şi au formă paralelipipedică. Încercarea s-a efectuat cu un aparat tip Ross Flex, urmărind semnele de fisurare de pe fiecare epruvetă la intervale de timp de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h.

Determinarea deformării permanente la compresie s-a efectuat conform SR 8664:1970. Epruvetele s-au obţinut prin ştanţare din plăci de cauciuc şi au forma unor discuri cu o grosime de 6 mm. Determinările s-au realizat pentru o compresie de 25% la temperatura de 23°C timp de 22 h.

Pentru determinarea acţiunii lichidelor s-a urmărit variaţia de volum şi de masă utilizând metoda volumetrică şi gravimetrică conform SR ISO 1817/2000. Durata de imersie a fost de 22±0,25 h. Epruvetele utilizate au avut un volum de 1-3 cm^3 şi o grosime uniformă de 2±0,2 mm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The Influence of HDPE Quantity on Characteristics of Ionic Thermoplastic Elastomer Blends

Upon analyzing physical-mechanical characteristics of obtained blends, the following are noticed:

- Hardness increases with polyolefin quantity (Figure 1), and elasticity decreases with the increase of HDPE quantity (Figure 2). This indicates the fact that with a polyolefin quantity of about 80 phr it has the tendency of becoming a continuous phase and imprints surface properties on the blend.
- 100% modulus (Figure 3), 300% modulus (Figure 4) and tear strength (Figure 5) increase significantly with the increase of polyolefin quantity in the blend, which indicates good miscibility (link formation) of HDPE with EPDM-g-MA, plus the properties of the blend are additive.
- Tensile strength (Figure 6) and elongation at break (Figure 7) vary unevenly upon the increase of polyolefin amount in blends, but their values are good.
- Residual elongation (Figure 8) significantly increases as the HDPE quantity introduced in the blends increases, indicating that the obtained blends have both characteristics specific to plastic materials, namely "neck" formation, and properties specific to elastomers (good recovery after applying a force), their share depending on the ratio between the elastomer and polyolefin existing in the blend.

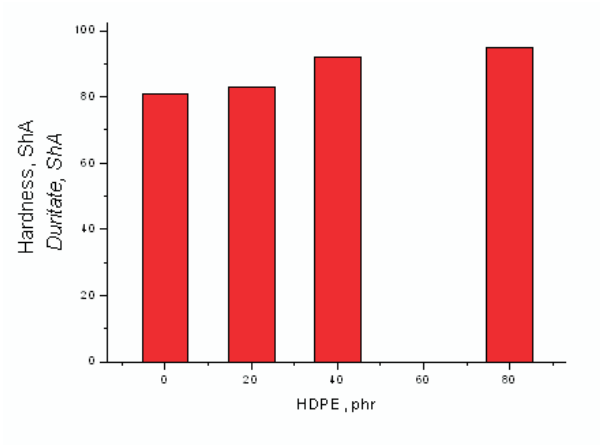


Figure 1. Hardness versus the HDPE level
Figura 1. Duritatea în funcție de cantitatea de HDPE

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Influenţa cantităţii de HDPE asupra caracteristicilor amestecurilor de elastomeri termoplastici ionici

Analizând caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor realizate, se observă următoarele:

- Duritatea creşte pe măsură ce creşte cantitatea de poliolefină (Figura 1), iar elasticitatea scade odată cu creşterea cantităţii de HDPE introdusă (Figura 2). Acest lucru indică faptul că la o cantitate de poliolefină de cca 80 phr, aceasta are tendinţa de a deveni fază continuă şi imprimă amestecului proprietăţile de suprafaţă.
- Modulul 100% (Figura 3), modulul 300% (Figura 4) şi rezistenţa la sfâşiere (Figura 5) cresc semnificativ odată cu mărirea cantităţii de poliolefină din amestec, ceea ce indică o miscibilitate bună (formarea unor legături) a HDPE cu EPDM-g-AM şi, în plus, faptul că proprietăţile amestecului sunt aditive.
- Rezistenţa la rupere (Figura 6) şi alungirea la rupere (Figura 7) variază neuniform la creşterea cantităţii de poliolefină din amestecuri, însă valorile acestora sunt bune.
- Alungirea remanentă (Figura 8) creşte semnificativ pe măsură ce se măreşte cantitatea de HDPE introdusă în amestecuri, indicând faptul că la amestecurile obţinute se observă atât caracteristici specifice materialelor plastice, şi anume formarea „gâtului", cât şi proprietăţi specifice elastomerilor (o bună revenire la forma iniţială după aplicarea unei forţe), ponderea acestora depinzând de raportul dintre elastomerul şi poliolefina existente în amestec.

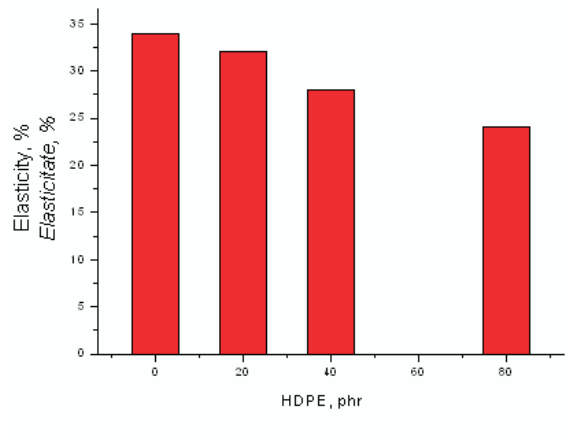


Figure 2. Elasticity versus the HDPE level
Figura 2. Elasticitatea în funcție de cantitatea de HDPE

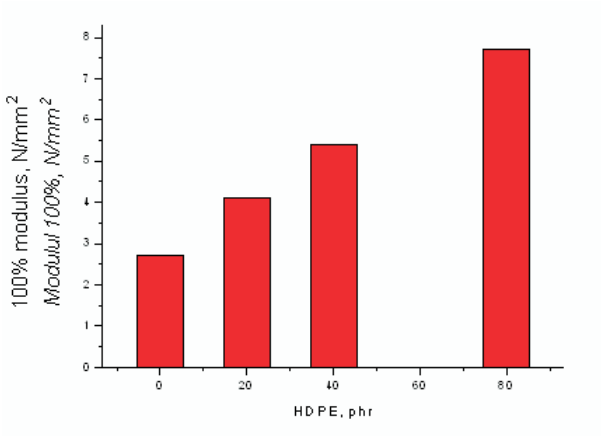


Figure 3. 100% modulus versus the HDPE level
Figura 3. Modulul 100%
în funcție de cantitatea de HDPE

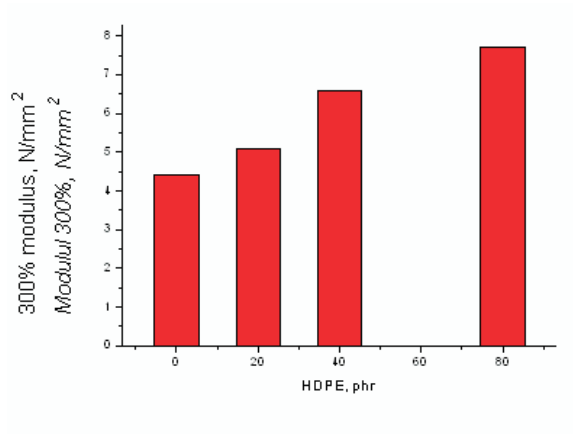


Figure 4. 300% modulus versus the HDPE level
Figura 4. Modulul 300%
în funcție de cantitatea de HDPE

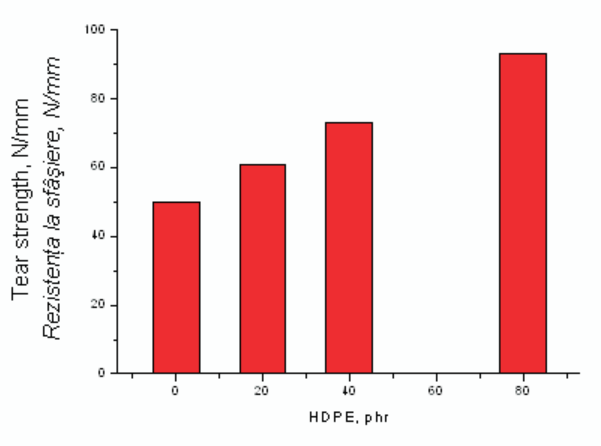


Figure 5. Tear strength versus the HDPE level
Figura 5. Rezistenţa la sfâşiere
în funcție de cantitatea de HDPE

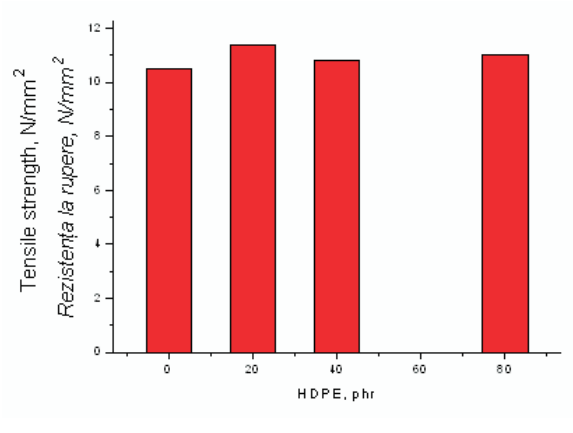


Figure 6. Tensile strength versus the HDPE level
Figura 6. Rezistenţa la rupere
în funcție de cantitatea de HDPE

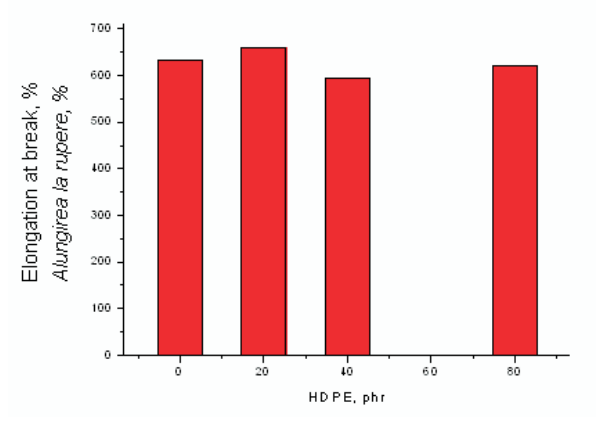


Figure 7. Elongation at break versus the HDPE level
Figura 7. Alungirea la rupere
în funcție de cantitatea de HDPE

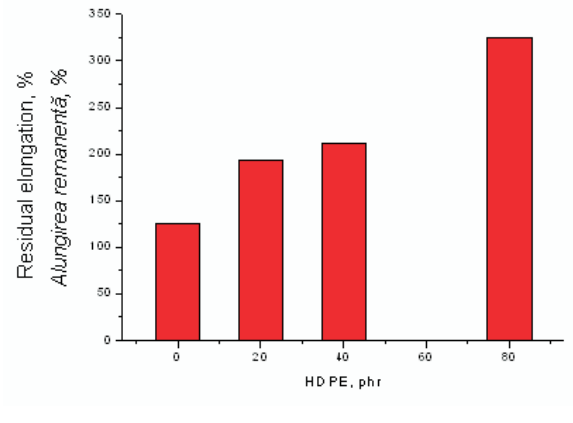


Figure 8. Residual elongation versus the HDPE level
Figura 8. Alungirea remanentă
în funcție de cantitatea de HDPE

From the results obtained it was noticed that by increasing the quantity of HDPE introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase, while elasticity and residual elongation decrease. These effects prove that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and on their molar fractions. The blend containing 80 phr polyethylene was selected, as it had the best values of hardness, modulus, tear strength and good values of tensile strength, elongation at break and elasticity. This blend was used to make ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator.

Characterization of Ionic Thermoplastic Elastomer Granules

The time of keeping blends in the extruder-granulator was determined depending on the optimum vulcanization time and plates for physical-mechanical characteristics were produced by injection method. In parallel, from the blends obtained on roller, plates were made for physical-mechanical examinations by compression, similar to those of the samples described above.

The data presented in Table 3 show that:

- plates obtained through the injection method have higher hardness and elasticity than those obtained through the compression method, the higher hardness can be explained by melt flow properties of materials, that is materials with a lower melt viscosity tend to flow towards the edges (in this case, zinc stearate); elasticity can be explained by the method applied to obtain plates – in the compression method, the pressing force is much larger compared to that of the injection method (therefore, the first type of plate is more compact).
- for the other characteristics, there are no significant differences between the two methods of obtaining specimens.

Din rezultatele obţinute s-a observat că odată cu mărirea cantităţii de HDPE introduse în amestecurile de EPDM-g-AM cresc duritatea, modulul şi rezistenţa la sfâşiere şi scad elasticitatea şi alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietăţile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenţi şi de fracţiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conţine 80 phr polietilenă, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durităţii, modulului, rezistenţei la sfâşiere şi valori bune ale rezistenţei la rupere, alungirii la rupere şi elasticităţii. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator.

Caracterizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici

Timpul de staţionare al amestecurilor în extruderul-granulator a fost stabilit în funcţie de timpul optim de vulcanizare, iar plăcile pentru caracteristicile fizico-mecanice s-au obţinut prin metoda injecţiei. Paralel, din amestecurile obţinute pe valţ s-au realizat plăci pentru determinările fizico-mecanice prin compresie, în mod similar cu cele ale probelor prezentate anterior.

Din datele prezentate în Tabelul 3 se poate observa că:

- plăcile obţinute prin metoda injecţiei au durităţi şi elasticităţi mai mari decât cele obţinute prin metoda compresiei; duritatea mai mare se poate explica prin proprietăţile de curgere în stare topită ale materialelor, şi anume materialele cu o vâscozitate în stare topită mai mică tind să curgă spre margini (în cazul de faţă poate fi vorba de stearatul de zinc); elasticitatea se poate explica prin metoda aplicată la obţinerea plăcilor – la metoda prin compresie, forţa de presare este mult mai mare în comparaţie cu cea de la metoda injecţiei (deci primul tip de placă este mai compact).
- la celelalte caracteristici nu există diferenţe semnificative între cele două metode de obţinere a epruvetelor.

Table 3: Characteristics of ionic thermoplastic elastomer granules based on EPDM-g-MA and HDPE – symbol O80
Tabelul 3: Caracteristicile granulelor de elastomer termoplastic ionic pe bază de EPDM-g-AM şi HDPE – simbol O80

No. *Nr. crt.*	Properties / Blend symbol *Proprietăţi / Simbol amestec* Properties in normal state *Proprietăţi în stare normală*	O80 roll / compression valţ / compresie	O80 extruder-granulator / injection *extruder-granulator / injecţie*
1	Hardness, °ShA *Duritate, °ShA*	95	95
2	Elasticity, % *Elasticitate, %*	24	28
3	100% modulus, N/mm^2 *Modul 100%, N/mm^2*	7.7	8
4	300% modulus, N/mm^2 *Modul 300%, N/mm^2*	7.7	8.3
5	500% modulus, N/mm^2 *Modul 500%, N/mm^2*	8.5	8.7
6	Tensile strength, N/mm^2 *Rezistenţa la rupere, N/mm^2*	11	9.1
7	Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	620	647
8	Residual elongation, % *Alungire remanentă, %*	325	269
9	Tear strength, N/mm *Rezistenţă la sfâşiere, N/mm*	93	83
10	Specific weight, g/cm^3 *Greutatea specifică, g/cm^3*	1.07	1.06
11	Resistance to abrasion, mm^3 *Rezistenţa la abraziune, mm^3*	35	41

Proving Functionality and Reproducibility of the Technology of Obtaining O80 Ionic Thermoplastic Elastomer Granules and Establishing Areas of Application

Testing reproducibility and functionality of the technology of obtaining ionic thermoplastic elastomer granules was done by experimenting the technology of obtaining O80 granules. Assessing reproducibility and functionality of the technology was done by comparing physical-mechanical indices obtained and presented in Table 4.

Upon analyzing the physical and mechanical characteristics of samples, it was noticed that there are no significant differences regarding the properties of O80 ionic thermoplastic elastomer granules obtained using the same technology and working parameters, thus proving reproducibility and functionality of the technology of obtaining EPDM-g-MA-based ionic thermoplastic elastomer granules.

Demonstrarea funcţionalităţii şi reproductibilităţii tehnologiei de obţinere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici tip O80 şi stabilirea domeniilor de utilizare

Testarea reproductivităţii şi a funcţionalităţii tehnologiei de obţinere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici, s-a efectuat prin experimentarea tehnologiei de obţinere a granulelor tip O80. Evaluarea reproductibilităţii şi a funcţionalităţii tehnologiei s-a realizat prin compararea indicilor fizico-mecanici obţinuţi şi prezentaţi în Tabelul 4.

Analizând caracteristicile fizico-mecanice ale probelor efectuate, s-a observat că nu există diferenţe semnificative ale proprietăţilor granulelor de elastomeri termoplastici ionici tip O80 şi obţinute utilizând aceeaşi tehnologie şi aceiaşi parametri de lucru, demonstrând astfel reproductibilitatea şi funcţionalitatea tehnologiei de obţinere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici pe bază de EPDM-g-AM.

For definition of areas of application, the following determinations have been made: wear resistance, specific weight, behaviour to accelerated aging, to Ross Flex flexions and compressive deformation, determination of the fluidity index and determination of liquid action. The obtained results are presented in Table 4. They indicate that new types of granules exhibit low specific weight, high resistance to wear and to repeated bending and good behavior to permanent deformation in compression. In addition, they show high resistance to water, concentrated acids and bases or accelerated aging, which are specific properties of EPDM elastomers. They have a good fluidity index value, which indicates that they can be processed using specific methods for plastics.

The values obtained were compared with a standard sample corresponding to TC2 thermoplastic rubber granules (butadiene-styrene rubber) hardness class 63 of the "Footwear soles" standard STAS 12012-88. It is noticed that the properties of selected thermoplastic granules are superior to these types of granules that are frequently used in the footwear industry or in other areas. In conclusion, the characteristics of ionic thermoplastic elastomer granules allow their use in the footwear industry as they have:

- Low specific weight – light products, low material consumption, comfort in use.
- Low wear, high resistance to repeated bending, good tensile and tear strengths and good behaviour to accelerated ageing, which provides a long lifespan.
- Very good behaviour to water, concentrated acids and bases, which recommends their use for protection equipment as well as for other rubber goods.

From the data presented in Table 4 it is noticed that:

- Ionic thermoplastic elastomers have good physical and mechanical properties, superior to thermoplastic elastomers based on butadiene-styrene block-copolymer (control) – being better than a wide range of other types of elastomers processed through the vulcanization method. For this reason, they can be used in many applications for which rubber blends requiring vulcanization were used so far or butadiene-styrene thermoplastic elastomers.

Pentru stabilirea domeniilor de utilizare, s-au realizat următoarele determinări: rezistenţa la uzură, greutate specifică, comportarea la îmbătrânire accelerată, la flexiuni Ross Flex şi deformare la compresie, determinarea indicelui de fluiditate şi determinarea acţiunii lichidelor. Rezultatele obţinute sunt prezentate în Tabelul 4. Acestea indică faptul că noile tipuri de granule prezintă o greutate specifică mică, rezistenţă foarte bună la uzură şi la flexiuni repetate şi o comportare bună la deformare permanentă la compresie. În plus, prezintă o rezistenţă foarte bună la apă, acizi şi baze concentrate sau îmbătrânire accelerată, acestea fiind proprietăţi specifice elastomerilor EPDM. Au o valoare bună a indicelui de fluiditate, ceea ce ne indică faptul că se pot prelucra prin metode specifice materialelor plastice.

Valorile obţinute au fost comparate cu o probă etalon care corespunde granulelor de cauciuc termoplastic tip TC2 (cauciuc butadien-stirenic) clasa de duritate 63 din standardul „Tălpi pentru încălţăminte" STAS 12012-88. Se observă că proprietăţile granulelor termoplastice selectate sunt superiore acestor tipuri de granule care se utilizează frecvent în industria de încălţăminte sau în alte domenii. În concluzie, caracteristicile granulelor de elastomeri termoplastici ionici obţinute permit utilizarea lor în industria de încălţăminte deoarece prezintă:

- Greutate specifică mică – produse uşoare, consum mic de materiale, confort în utilizare.
- Uzură mică, rezistenţă foarte bună la flexiuni repetate, rezistenţă bună la rupere şi la sfâşiere şi comportare bună la îmbătrânire accelerată, ceea ce conferă timp de viaţă îndelungat.
- Comportare foarte bună la apă, acizi şi baze concentrate, ceea ce recomandă utilizarea lor la echipamentele de protecţie, precum şi la realizarea altor bunuri de consum din cauciuc.

Din datele prezentate în Tabelul 4 se poate observa că:

- Elastomerii termoplastici ionici prezintă proprietăţi fizico-mecanice bune, superioare elastomerilor termoplastici pe bază de bloc-copolimer butadien-stirenic (proba martor) – fiind mai bune şi decât o gamă destul de largă de alte tipuri de elastomeri prelucraţi prin metoda vulcanizării. Din această cauză, ei pot fi utilizaţi în multe aplicaţii în care, până în prezent, erau utilizate amestecurile de cauciuc care necesitau vulcanizare sau elastomerii termoplastici butadien-stirenici.

Table 4: Physical-mechanical characteristics of O80 granules
based on EPDM-g-MA and HDPE, obtained in order to prove functionality and reproducibility
of the technology and to establish areas of application
Tabelul 4: Caracteristicile fizico-mecanice ale granulelor O80
pe bază de EPDM-g-AM şi HDPE, realizate în vederea demonstrării funcţionalităţii
şi reproductibilităţii tehnologiei de obţinere şi pentru stabilirea domeniilor de utilizare

No. *Nr. crt.*	Properties / Blend symbol *Proprietăţi / Simbol amestec* Properties in normal state *Proprietăţi în stare normală*	O80 (1)	O80 (2)	Control sample* *Proba etalon**
1	Hardness, °ShA *Duritate, °ShA*	94	96	63
2	Elasticity, % *Elasticitate, %*	27	28	-
3	100% modulus, N/mm^2 *Modul 100%, N/mm^2*	7.4	7.8	-
4	300% modulus, N/mm^2 *Modul 300%, N/mm^2*	7.8	8.2	-
5	500% modulus, N/mm^2 *Modul 500%, N/mm^2*	9.6	10.1	-
6	Tensile strength, N/mm^2 *Rezistenţa la rupere, N/mm^2*	12.5	12.9	3.5
7	Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	640	673	400
8	Residual elongation, % *Alungire remanentă, %*	360	373	-
9	Tear strength, N/mm *Rezistenţă la sfâşiere, N/mm*	90	95	-
10	Specific weight, g/cm^3 *Greutatea specifică, g/cm^3*	1.05	1.07	1.05
11	Resistance to abrasion, mm^3 *Rezistenţa la abraziune, mm^3*	50	43	400
12	Accelerated ageing 70°C x 168 h *Îmbătrânire accelerată 70°C x 168 h*			
12.1	Hardness, °ShA *Duritate, °ShA*	95	95	-
12.2	Elasticity, % *Elasticitate, %*	30	30	-
12.3	100% modulus, N/mm^2 *Modul 100%, N/mm^2*	7.8	7.9	-
12.4	300% modulus, N/mm^2 *Modul 300%, N/mm^2*	9.2	8.7	-
12.5	500% modulus, N/mm^2 *Modul 500%, N/mm^2*	12	10.7	-
12.6	Tensile strength, N/mm^2 *Rezistenţa la rupere, N/mm^2*	13.4	12.9	-
12.7	Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	580	600	-
12.8	Residual elongation, % *Alungire remanentă, %*	285	327	-
12.9	Tear strength, N/mm *Rezistenţă la sfâşiere, N/mm*	95.5	101.5	-

Table 4: Continued
Tabelul 4: Continuare

No. *Nr. crt.*	Properties / Blend symbol *Proprietăţi / Simbol amestec* Properties in normal state *Proprietăţi în stare normală*	O80 (1)	O80 (2)	Control sample* *Proba etalon**
13	Permanent deformation in compression 25% *Deformarea permanentă la compresie 25%* -at 23ºC x 22 h / *la 23ºC x 22 h;* -at -25ºC x 22 h / *la -25ºC x 22 h;*	57.3% 44%	52.25% 23.3%	-
14	Ross Flex flexions *Flexiuni Ross Flex* at 23°C (no. of cycles) / *la 23°C (nr. cicl.)* at - 20°C (no. of cycles) / *la - 20°C (nr. cicl.)*	>300000 >300000	>150000 >150000	-
15	Fluidity index at 190°C with pressing load of 10 kg, g/10 min. *Indice de fluiditate la 190°C* *cu apăsare de 10 kg, g/10 min.*	1.36	2.99	-
16	Determination of liquid action (22 h at 23°C) *Determinarea acţiunii lichidelor* *(22 h la 23°C)*			
16.1	Cold water *Apă rece* mass variation, % / *variaţia masei, %* volume variation, % / *variaţia volumului, %*	0.67 0.15	0.62 0.27	-
16.2	Sulphuric acid solution 70% *Soluţie acid sulfuric 70%* mass variation, % / *variaţia masei, %* volume variation, % / *variaţia volumului, %*	0.49 0.46	0.92 -0.57	-
16.3	Sodium hydroxide solution 40% *Soluţie hidroxid de sodiu 40%* mass variation, % / *variaţia masei, %* volume variation, % / *variaţia volumului, %*	0.45 0.56	0,09 -0,13	-
16.4	Isooctane *Izooctan* mass variation, % / *variaţia masei, %* volume variation, % / *variaţia volumului, %*	20.6 64.4	23.4 17.6	-

*Control sample corresponds to TC2 thermoplastic rubber granules, hardness class 63 of the "Footwear soles" standard STAS 12012-88.
*Proba etalon corespunde granulelor de cauciuc termoplastic tip TC2 clasa de duritate 63 din standardul „Tălpi pentru încălţăminte" STAS 12012-88.

- After the accelerated aging of plates made from EPDM-g-MA granules, a slight variation of physical-mechanical properties is noticed, indicating a higher lifespan for the products obtained using these types of granules.
- From immersion analyses of ionic elastomer granules for 22 h in water, 70% sulphuric acid solution and 50% sodium hydroxide solution, it is noticed that ionic thermoplastic elastomers have a very good mass

- După îmbătrânirea accelerată a plăcilor realizate din granule de EPDM-g-AM se observă o variaţie nesemnificativă a proprietăţilor fizico-mecanice, indicând un timp îndelungat de viaţă a produselor obţinute utilizând aceste tipuri de granule.
- Din analizele de imersie a granulelor de elastomeri ionici timp de 22 h în: apă, soluţie de acid sulfuric 70% şi soluţie de hidroxid de sodiu 50% se observă că elastomerii termoplastici ionici realizaţi

and volume variation (very small variation of the order of ±1%). Therefore, ionic thermoplastic elastomers based on maleinized EPDM and HDPE can be used in areas requiring resistance to water and to diluted or concentrated acid and base solutions.

The results confirm that the ionic thermoplastic elastomers based on maleinized EPDM and HDPE have properties similar to rubber blends based on vulcanized EPDM, and in addition, they can be easily processed using methods specific to thermoplastic materials.

Ionic thermoplastic elastomer granules can be used in many applications due to their specific properties. In addition, due to the thermoplastic nature of ionic thermoplastic elastomers obtained, they can be easily processed using methods specific to thermoplastic materials (extrusion, injection, etc.). The technological flow is continuous, the process is automated and easy to control, which greatly increases work productivity and improves working conditions.

Depending on the physical and mechanical properties, the following areas of application were selected [34-35]:

1. Gaskets: (1.1) rubber gaskets for general use, non-resistant to petroleum products, which can be used for brakes of locomotives, wagons etc.; (1.2.) rings with round section, known as O rings made of rubber; (1.3.) technical rubber products for motor vehicles: bellows, flexo blocks, silent blocks, sealing gaskets, mats, dust guards, pads, elastic suspensions; (1.4.) rubber mat used to cover floors in buildings and motor vehicles; (1.5.) coated metal roll.

2. Rubber hoses and tubes: (2.1.) rubber tubing for steam heating of railway wagons; (2.2.) rubber suction hose and discharge hose for fire fighting equipment in temperate climate conditions; (2.3.) flexible rubber hoses used for oxygen and acetylene used to cut and weld metals; (2.4.) hoses for uptake and discharge of acid and alkali solutions; (2.5.) rubber hoses for compressed air of industrial use for light services, resistant to pressure of max. 1.0 MPa.

3. Rubber conveyor belts for transport of materials in surface quarries in the mining industry,

prezintă o foarte bună variaţie a masei şi a volumului (variaţie foarte mică de ordinul a±1%). Deci elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM maleinizat şi HDPE pot fi utilizaţi în domenii în care este necesară rezistenţa la apă şi soluţii de acizi şi baze diluate sau concentrate.

Rezultatele obţinute confirmă faptul că elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM maleinizat şi HDPE prezintă proprietăţi similare amestecurilor de cauciuc pe bază de EPDM vulcanizate şi în plus, se pot prelucra uşor, prin metode specifice materialelor termoplastice.

Granulele de elastomeri termoplastici ionici realizate se pot utiliza în multe aplicaţii datorită proprietăţilor specifice. În plus, datorită caracterului termoplastic al elastomerilor termoplastici ionici realizaţi, se pot prelucra uşor prin metode specifice materialelor termoplastice (extrudere, injecţie, etc.). Fluxul de obţinere este continuu, procesul este automatizat şi uşor de controlat, ceea ce creşte foarte mult productivitatea muncii, precum şi îmbunătăţirea condiţiilor de muncă.

În funcţie de proprietăţile fizico-mecanice s-au selectat următoarele domenii de utilizare [34-35]:

1. Garnituri: (1.1) garnituri de cauciuc de uz general, nerezistente la produse petroliere care se pot utiliza pentru frâne de locomotive, vagoane etc.; (1.2.) inele cu secţiune rotundă, denumite inele O executate din cauciuc; (1.3.) produse tehnice din cauciuc pentru autovehicule: burdufuri, flexoblocuri, silent blocuri, garnituri de etanşare, covoare, apărătoare de praf, tampoane, suspensii elastice; (1.4.) covor de cauciuc folosit pentru acoperirea pardoselilor în clădiri şi autovehicule; (1.5.) valţuri metalice cauciucate.

2. Furtunuri şi tuburi de cauciuc: (2.1.) tuburi de cauciuc pentru încălzirea cu abur a vagoanelor de cale ferată; (2.2.) furtun de absorbţie din cauciuc şi furtun de refulare pentru utilaje de stins incendii în condiţiile de climat temperat; (2.3.) furtunuri flexibile din cauciuc pentru oxigen şi acetilenă folosite pentru tăierea şi sudarea metalelor; (2.4.) furtunuri pentru absorbţia şi refularea soluţiilor de acizi şi baze; (2.5.) furtunuri din cauciuc pentru aer comprimat de uz industrial pentru servicii uşoare, rezistente la presiunea de max. 1,0 MPa.

3. Benzi transportoare din cauciuc destinate transportului de materiale în carierele de suprafaţă din industria extractivă, cu excepţia minelor de cărbuni, în

except for coal mines, industrial constructions, metallurgy, construction materials industry, chemical industry, agriculture, within the temperature range of minus 25°C to plus 70°C.

4. Rubber footwear: (4.1.) rubber soles and heels, top-pieces, for footwear of general use in temperate climate conditions; (4.2.) flexible rubber sheets for footwear used in temperate climates.

5. Protection equipment: (5.1.) rubber boots lined with cloth for water and mud, for miners and construction sites; (5.2.) rubber aprons used as protection equipment in chemical, food industries etc.; (5.3.) household rubber gloves (5.4.) rubber ice bag used for medical purposes; (5.5.) rubber ring used for sanitary purposes; (5.6.) flexible rubber tubes without insertion of cloth, used for sanitary purposes.

CONCLUSIONS

As a result of the study on the influence of HDPE on the characteristics of ionic thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA, it was concluded that by increasing the amount of high density polyethylene (HDPE) introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase, while elasticity and residual elongation decrease. These findings demonstrate that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and their molar fractions. The HDPE blend containing 80 phr was selected, as it exhibited the best values of hardness, modulus, tear resistance and good values of tensile strength, elongation at break and elasticity. It was used to achieve ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator. The new types of granules have been characterized and their reproducibility of functionality have been demonstrated. The results confirm that the ionic thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA and HDPE have properties similar to EPDM-based vulcanized rubber blends, and in addition, they can be easily processed using methods specific for thermoplastic materials.

construcţiile industriale, în industria metalurgică, în industria materialelor de construcţii, în industria chimică, în agricultură, în limitele de temperatură de minus 25°C până la plus 70°C.

4. Încălţăminte de cauciuc: (4.1.) tălpi şi tocuri din cauciuc, inclusiv capacele de tocuri, cu destinaţia încălţăminte de uz general, utilizată în condiţii de climat temperat; (4.2.) plăci flexibile din cauciuc pentru încălţăminte, utilizate în climat temperat.

5. Echipament de protecţie: (5.1.) cizme de cauciuc căptuşite cu material textil pentru apă şi noroi, pentru mineri şi pentru şantierele de construcţii; (5.2.) şorţuri din cauciuc utilizate ca echipamente de protecţie în industria chimică, alimentară etc.; (5.3.) mănuşi de cauciuc pentru uz gospodăresc; (5.4.) pungă de cauciuc pentru gheaţă folosită în scopuri medicale; (5.5.) colac de cauciuc folosit în scopuri sanitare; (5.6.) tuburi de cauciuc flexibile, fără inserţie de pânză, folosite în scopuri sanitare.

CONCLUZII

Din studiul privind influenţa HDPE asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici ionici pe bază de cauciuc EPDM-g-AM s-a concluzionat faptul că odată cu mărirea cantităţii de polietilenă de înaltă densitate (HDPE) introduse în amestecurile de EPDM-g-AM creşte duritatea, modulul şi rezistenţa la sfâşiere şi scade elasticitatea şi alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietăţile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenţi şi de fracţiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conţine 80 phr HDPE, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durităţii, modulului, rezistenţei la sfâşiere şi valori bune ale rezistenţei la rupere, alungirii la rupere şi elasticităţii. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator. Noile tipuri de granule au fost caracterizate şi s-a demonstrat funcţionalitatea şi reproductibilitatea tehnologiei de obţinere a acestora. Rezultatele obţinute confirmă faptul că elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM-g-AM şi HDPE prezintă proprietăţi similare amestecurilor de cauciuc pe bază de EPDM vulcanizate şi în plus, se pot prelucra uşor, prin metode specifice materialelor termoplastice.

Ionic thermoplastic elastomer granules can be used in various areas, due to specific properties such as resistance to water and diluted or concentrated acid and base solutions, resistance to accelerated aging, abrasion resistance or resistance to repeated bending.

Granulele de elastomeri termoplastici ionici realizate se pot utiliza în diferite domenii, datorită proprietăţilor specifice cum ar fi rezistenţa la apă şi soluţii de acizi şi baze diluate sau concentrate, rezistenţa la îmbătrânire accelerată, rezistenţa la abraziune sau rezistenţa la flexiuni repetate.

REFERENCES

1. Holliday, L., Ionic Polymers, London, Applied Science Publishers, **1975**.
2. Eisenberg, A., King, M., Ion-containing Polymers: Physical Properties and Structure, New York, Academic Press, **1977**.
3. Eisenberg, A., Ions in Polymers, ACS Advances in Chemistry Series 187, Washington DC: American Chemical Society, **1980**.
4. Eisenberg, A., Bailey, F.E., Coulombic Interactions in Macromolecular Systems, ACS Symposium Series 302, Washington DC: American Chemical Society, **1986**.
5. Eisenberg, A., *Macromolecules*, **1970**, 3, 147.
6. Eisenberg, A., Navratil, M., *Polym. Lett.*, **1972**, 10,537.
7. Wilson, F.C., Longworth, R., Vaughan, D.J., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1968**, 9, 505.
8. Otocka, E.P., *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem.*, **1971**, C5, 275.
9. French Patent 701102, **1933**.
10. Cooper, W.J., *Polym. Sci.*, **1958**, 28, 195.
11. Jenkins, D.K., Duck, E.W., Carboxylated Elastomers, in: Holliday, L., ed.: Ionic Polymers, London, Applied Science Publishers, **1975**, 173.
12. Makowski, H.S., Lundberg, R.D., Westerman, L., Bock, J., Synthesis and Properties of Sulfonated EPDM, in: Eisenberg, A., ed.: Ions in Polymers, ACS Advances in Chemistry Series 187, Washington DC: American Chemical Society, **1980**, 1.
13. Dieterich, D., Keberle, W., Witt, H., *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **1970**, 9, 40.
14. Datta, S., Kharagpur, S.K., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1997**, 50, 634.
15. Grosh Swapan, K., Bhattacharya, A.K., De, P.P., *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 5, 883.
16. Alsamarraie, M.A., Marcelli, A.M., Parker, D.K., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 206.
17. Zeng, Z.H., Jang, J.W., Li, Z.M., *Gongneng Geaofenzi Xuebao*, **2002**, 15, 32.
18. Paeglis, A.U., O`Shea, F.X., *Rubber Chem. Technol.*, **1988**, 61, 223.
19. De, S.K., De, P.P., Ghosh, S.K., Khastgir, D., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70.
20. De, S.K., Antony, P., Datta, S., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 4, 704.
21. Eisenbach, C.D., Godel, A., Terskan-Reinold, M., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1998**, 51, 422.
22. Constantin, A., *Mat. Plast.*, **1986**, 5, 242.
23. Piere, R., US 6344524 B1/**2002**.
24. Roncetti, L., EP 0353 720 / 07.02.**1990**.
25. Zuga, M.D., Cincu, C., *Mat. Plast.*, **2006**, 43, 194.
26. Zuga, M.D., Cincu, C., *Mat. Plast.*, **2006**, 43, 90.
27. Zuga, D., Cincu, C., *UPB Sci. Bull.*, Series B, **2006**, 68, 27.
28. Alsamarraie, M.A., Marcelli, A.M., Parker, D.K., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 4, 206.
29. Asaletha, R., Thomans, S., Kumaran, M.G., *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, 68, 4, 660-670.

30. Mangaraj, D., *Rubber Chem. Technol.*, **2005**, 78, 3, 536-547.
31. Josephine, G., *Rubber Chem. Technol.*, **2005**, 78, 286-311.
32. Zuga, M.D., Alexandrescu, L., Patent RO 122286 B1/**2009**.
33. Zuga, D., Alexandrescu, L., Berechet, D., Zaharia, C., Rusen, E., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2004**, 4, 2, 28-33.
34. Collection of commented standards – RUBBER, Romanian Standardisation Institute, Bucharest, **1994**.
35. Collection of commented standards – PLASTICS, Romanian Standardisation Institute, Bucharest, **1998**.

CRISPIN DYNAMICS 3D – NEW SOLUTION FOR SHOEMAKERS, CREATING AND MODIFYING THE SHOE LAST

CRISPIN DYNAMICS 3D – SOLUŢII NOI PENTRU PRODUCĂTORII DE ÎNCĂLŢĂMINTE, CREAREA ŞI MODIFICAREA CALAPOADELOR

Mariana DRISCU*, Mariana PASTINA

Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, "Gh. Asachi" Technical University, 53 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, e-mail: mcocea@tex.tuiasi.ro, mariana.pastina@yahoo.com

CRISPIN DYNAMICS 3D – NEW SOLUTION FOR SHOEMAKERS, CREATING AND MODIFYING THE SHOE LAST

ABSTRACT. This paper presents the basic functions for creating and modifying the shoe last using CRISPIN Dynamics 3D system – Last Maker and Shoe Design modules, useful in obtaining a shoe last data base. There is a brief presentation of CRISPIN Dynamics 3D which is a CAD/CAM system for footwear which offers new and enhanced solutions for shoemakers. CRISPIN Dynamics have developed a range of quality software products to give the shoemaker a major advantage over its competition. With the specific instruments of CRISPIN Dynamics CAD Suite software, Model Tracer and Shoe Design modules, a database of shoe lasts has been developed. This database can be used in viewing, article by article, graphics of the last and their main geometrical parameters and in searching for a last, after one or more parameters, depending on user options. The created database is useful for footwear manufacturers who can always find the shoe last that fits their product.
KEY WORDS: last, parameter, grading, flattening, database.

CRISPIN DYNAMICS 3D – SOLUŢII NOI PENTRU PRODUCĂTORII DE ÎNCĂLŢĂMINTE, CREAREA ŞI MODIFICAREA CALAPOADELOR

REZUMAT. Această lucrare prezintă funcţiile de bază pentru crearea şi modificarea calapodului în sesiuni de lucru ale sistemului CRISPIN Dynamics 3D – modulele Last Maker şi Shoe Design, utile pentru crearea unei baze de date cu calapoade. Se prezintă succint sistemul CRISPIN Dynamics 3D ce reprezintă un sistem CAD/CAM pentru încălţăminte ce oferă noi soluţii producătorilor din acest sector. CRISPIN Dynamics a dezvoltat o gamă de produse software de calitate pentru a oferi producătorilor de încălţăminte un avantaj major în faţa concurenţei. Utilizând instrumentele de lucru specifice produsului soft CRISPIN Dynamics CAD Suite, modulele Model Tracer şi Shoe Design, în prezenta lucrare s-a elaborat o bază de date cu calapoade. Baza de date poate fi exploatată prin vizualizarea, articol cu articol, a formei grafice a calapodului şi a principalilor parametri geometrici ai acestora şi prin căutarea unui calapod, după unul sau mai mulţi parametri, în funcţie de opţiunile utilizatorului. Baza de date creată este utilă producătorilor de încălţăminte care pot oricând găsi calapodul potrivit unui produs de încălţăminte.
CUVINTE CHEIE: calapod, parametru, gradare, aplatizare, bază de date.

CRISPIN DYNAMICS 3D – DE NOUVELLES SOLUTIONS POUR LES FABRICANTS DES CHAUSSURES, LA RÉALISATION ET LA MODIFICATION DES FORMES POUR CHAUSSURES

RÉSUMÉ. Cet article présente les fonctions de base pour créer et modifier la forme pour chaussure en utilisant le système CRISPIN Dynamics 3D – les modules Last Maker et Shoe Design, utiles pour créer une base de données de formes pour chaussures. On présente brièvement le système CRISPIN Dynamics 3D, un système CAD/CAM pour les chaussures qui fournit aux fabricants de chaussures de nouvelles solutions dans ce secteur. CRISPIN Dynamics a développé une gamme de logiciels de qualité pour fournir aux fabricants de chaussures un grand avantage dans la compétition. En utilisant les outils du logiciel CRISPIN Dynamics CAD, les modules spécifiques Model Tracer et Shoe Design, dans cet article on a créé une base de données de formes pour chaussures. La base de données peut être exploitée par l'affichage, article par article, de la forme graphique et des principaux paramètres géométriques des formes pour chaussures et par la recherche d'une forme pour chaussures, selon un ou plusieurs paramètres, en fonction des options de l'utilisateur. La base de données créée est utile pour les fabricants de chaussures, qui peuvent toujours trouver la forme de chaussure désirée pour un produit.
MOTS CLEFS: forme pour chaussure, paramètre, étalonnage, aplatissement, base de données.

CONSIDERATIONS ON THE SHAPE OF THE LAST

The last is the most complex spatial form and is indispensable in the manufacture of footwear. Even the most experienced manufacturers of footwear products characterized the last as the "soul" of the footwear [1]. Without the last there would be no footwear, no footwear industry and no footwear fashion. At the same time, they claim that the design and execution of

CONSIDERAŢII PRIVIND FORMA CALAPODULUI

Forma spaţială cea mai complexă ş indispensabilă în fabricarea încălţămintei este calapodul. Producătorii cei mai experimentaţi ai produselor de încălţăminte afirmă despre calapod că este „sufletul" încălţămintei [1]. Fără calapod nu ar exista încălţăminte, nu ar exista industria încălţămintei, nu ar exista o modă a încălţămintei. Totodată, aceştia afirmă că proiectarea ş

* *Correspondence to: Mariana DRISCU, Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, "Gh. Asachi" Technical University, 53 D. Mangeron Blvd., 700050 Iasi, Romania, e-mail: mcocea@tex.tuiasi.ro*

the last is the most complex and elaborated process of the entire shoe manufacturing business, the launch pad of its manufacture [2, 3].

There are no straight lines on the last. The last is made of a continuous flow of contours and configurations. In this respect, it is considered "a masterpiece of engineering and a work of art". However, while taking into account fashion and the characteristics of each style, the contours must meet precise standards of measurement and sizing [1-4].

But the process of defining the geometry of the last is complex. Specialists in computerized design of spatial forms, state that computer-aided design of a last includes the most advanced design techniques: from defining the 3D geometry of the last to obtaining its numerical form. This enables manufacturers to make patterns and prototypes using Numerical-Command-Machines (NCM) such as computer-aided design techniques currently used in industries of aerospace and car manufacturing and a number of applications requiring processing of spatial coordinates in three-dimensional shapes [2, 4, 5, 6].

With this purpose in mind, a series of specialized CAD/CAM software products to design lasts with interfaces for pattern production have been developed. The following sections present some advanced methods available for CRISPIN Dynamics CAD Suite for footwear, regarding the last modelling with their specific advantages. Using this method, a searchable database of shoe lasts has been created, characterized by the main geometric parameters, a sequence of which is attached to this paper.

For the creation of the database required building the spatial shape of the last in computer-assisted sessions, analyzing the last from all points of view and determining the main parameters that characterize it.

CRISPIN DYNAMICS – CAD SUITE

This application has functions for creating and modifying the shoe last, making realistic designs of footwear products, flattening and transferring the base lines of the 3D model for development in 2D [4, 7]. The software facilitates the digitization of shoe last, re-centring front and back guide lines, changing foot (left/right) and setting the correct heel height. One can

executarea calapodului este procesul cel mai complex şi mai minuţios din întreaga activitate de fabricare a încălţămintei, pista de lansare a fabricării acesteia [2, 3].

Nu există o linie dreaptă pe calapod. Calapodul este o continuă alunecare de contururi ş configuraţii. În acest sens, este considerat „o capodoperă a ingineriei ş o operă de artă". Totuşi, ţinând cont de modă ş de trăsăturile caracteristice ale fiecărui stil, aceste contururi trebuie să respecte standarde precise de măsurători ş dimensionări [1-4].

Procesul de definire a formei geometrice a unui calapod este complex. Specialiştii în proiectarea computerizată a formelor spaţiale afirmă că proiectarea unui calapod cu ajutorul calculatorului cuprinde cele mai avansate tehnici de proiectare: de la definirea geometriei formei spaţiale a calapodului până la obţinerea formei numerice finale a acestuia, pentru realizări de prototipuri cu maşini cu control numeric (CNC) asemenea proiectării computerizate, utilizată curent în industriile de aeronautică ş constructoare de automobile, precum şi într-o serie de aplicaţii care necesită prelucrare în coordonate spaţiale a unor forme tridimensionale [2, 4, 5, 6].

Pe această direcţie au fost elaborate o serie de produse soft CAD/CAM specializate în proiectarea calapodului, cu interfeţele necesare producerii tiparelor. Pentru aceasta, în continuare se prezintă metodele cele mai avansate puse la dispoziţie de sistemul CRISPIN Dynamics CAD Suite pentru încălţăminte, privind modelarea formei calapodului cu avantajele corespunzătoare. Prin metoda prezentată s-a realizat o bază de date cu calapoade, caracterizată de principalii parametri geometrici, uşor de exploatat, şi o secvenţă a acesteia, care este ataşată prezentului material.

Crearea bazei de date a necesitat construirea formei spaţiale a calapodului în sesiuni asistate de calculator, analiza lui din toate unghiurile de vedere şi determinarea principalilor parametri ce îl caracterizează.

SISTEMUL CRISPIN – SUITA CAD

Această aplicaţie oferă funcţii pentru crearea şi modificarea calapodului, crearea celor mai realiste modele de încălţăminte, aplatizarea cu transferul liniilor de bază a modelului înscris pe calapod în plan [4, 7]. Sistemul oferă posibilitatea digitizării calapodului, recentrarea liniilor de ghidare anterioare şi posterioare, obţinerea perechii calapodului (stâng/drept), setarea corectă a înălţimii tocului. Se pot crea linii de ghidare

create guidelines to save with the last and extend the last for a boot design [7]. The last type can also be changed to a type that allows the entire last surface to be used for a design. The application is modular, as follows:

- LastMaker – a program providing the means to design and modify lasts with outputs to various 3D file formats.
- ShoeDesign – a program for designing uppers on 3D lasts provided by ModelTracer or LastMaker.

The most advanced methods offered by CRISPIN Dynamics CAD Suite system for footwear concerning the modelling process for the shoe last shape with the specific advantages are presented next.

care se salvează împreună cu calapodul, se poate extinde calapodul pentru proiectarea unei ghete/cizme [7]. Tipul calapodului poate fi de asemenea modificat în funcţie de modelul ce se va proiecta. Aplicaţia este modulară, după cum urmează:

- LastMaker – un program ce furnizează comenzi pentru crearea şi modificarea calapodului cu posibilitatea exportării acestuia în diverse formate 3D.
- ShoeDesign – un program pentru crearea feţelor de încălţăminte pe calapodul 3D obţinut în ModelTracer sau LastMaker.

În continuare se prezintă metodele cele mai avansate puse la dispoziţie de sistemul CRISPIN Dynamics CAD Suite pentru încălţăminte cu privire la modelarea formei calapodului cu avantajele corespunzătoare.

RECORDING THE SHAPE OF THE LAST, "POINT CLOUD DATA", WITH THE MODEL TRACER APPLICATION

The way that ModelTracer works is by recording "point cloud data" and some control lines with individual points on each side of the last. The process moves interactively and in discrete steps, using Edit Panel menu. Some of the steps are optional and need to be selected in the Configuration dialogue if they are not to be skipped. Three registration points are first recorded so that the lasts position in space is fixed. As the last is turned to digitize each side and possibly the bottom, picking these points each time will "tell" the program where the last is [4, 7].

ÎNREGISTRAREA FORMEI SPAŢIALE A CALAPODULUI, FORMAT „NOR DE PUNCTE", ÎN SECVENŢE DE LUCRU ALE APLICAŢIEI MODEL TRACER

În sesiunea se lucru a aplicaţiei ModelTracer se înregistrează calapodul în format „nor de puncte" cu câteva linii de control şi cu puncte individuale pe fiecare parte a calapodului. Acest proces se desfăşoară interactiv, în paşi secvenţiali aparţinând meniului Edit Panel. O parte din paşii de lucru sunt opţionali şi trebuie selectaţi în fereastra de dialog a meniului Configuration, sau pot fi omişi în anumite cazuri. Sunt înregistrate trei puncte de control în momentul în care calapodul este fix. În timp ce calapodul este întors pe fiecare parte pentru a fi digitizat, posibil chiar şi pe partea inferioară, alegând aceste puncte, programul va recunoaşte de fiecare dată unde se află pe suprafaţa calapodului [4, 7].

Figure 1. Digitizing the shape of the last
Figura 1. Digitizarea calapodului

With these three points recorded, two centre lines are digitized a point at a time. The program can now differentiate the two sides of the last (Figure 1). For each side the feather line and a top line have to be recorded (Figure 2).

Cu aceste trei puncte deja înregistrate, vor fi digitizate, punct după punct, cele două linii de simetrie. Acum, programul poate diferenţia care sunt cele două suprafeţe ale calapodului (Figura 1). Pentru ambele suprafeţe trebuie înregistrate liniile de contur superioară şi inferioară (Figura 2).

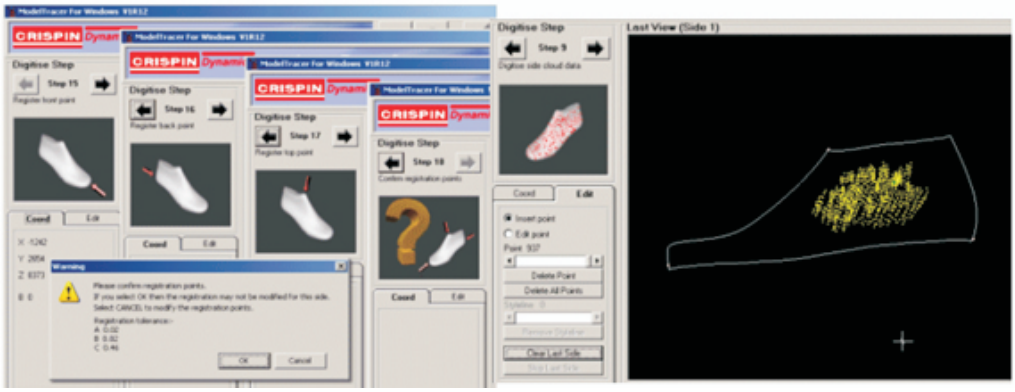


Figure 2. The steps for digitizing the base points and creating point cloud data
Figura 2. Secvenţe de digitizare a punctelor de bază şi crearea datelor în format “nor de puncte”

CLOUD DATA CONVERSION

The last part of the conversion process is the same for all the imported formats. The options are only available in the Last module. In these cases the conversion results in a Crispin 3D last data file with the extension *.lst [4, 7]. This part of the conversion process allows you to select and do additional smoothing, if necessary, to any of the vertical lines either by cursor clicking on a line near the feather line or with the help of arrows. Starting from the back centre line the two blue arrows allow you to step through or around the last from one vertical line to the next, in either direction. When you reach a line that needs extra smoothing click on the “hammer icon”. You can only do this once for each vertical line. Having smoothed any lines that look like they needed it, click the green arrow to continue. A lot of processing is required in this next stage which creates the 3D mesh, so it can take several seconds to complete (Figure 3).

CONVERSIA FORMATULUI „NOR DE PUNCTE”

Ultima parte a procesului de conversie este aceeaşi pentru toate formatele importate. Aceste opţiuni sunt disponibile doar în modulul Last. Astfel, rezultatul conversiei este un fişier în format Crispin 3D cu extensia *.lst [4, 7]. Această parte a procesului de conversie permite selectarea şi netezirea, atunci când este necesar, a oricărei linii verticale, fie folosind cursorul şi apăsând pe o linie din apropierea liniei de margine sau cu ajutorul săgeţilor. Pornind de la linia posterioară de simetrie, cele două săgeţi permit deplasarea pe suprafaţa calapodului de la o linie verticală la alta, în oricare direcţie. Când se ajunge la o linie ce necesită o netezire suplimentară se dă click pe „fereastra ciocan”. Se poate aplica această modificare doar o dată pentru fiecare linie în parte. O prelucrare avansată este necesară în etapa următoare, unde se creează reţelele 3D şi sunt necesare câteva secunde pentru a finaliza (Figura 3).

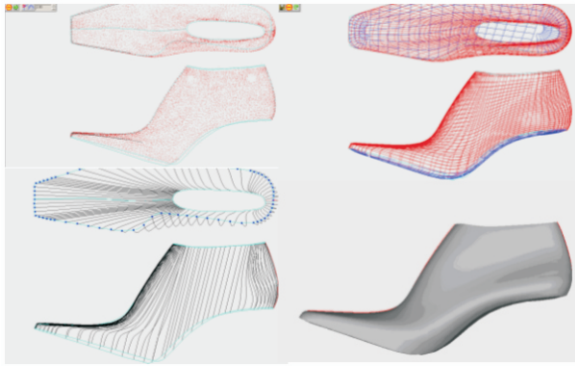


Figure 3. Cloud data conversion
Figura 3. Conversia formatului „nor de puncte”

SHOE LAST ANALYSIS

Modifying the Last

This option provides the facility to reshape a last in a number of ways by adjusting specific dimensions (Table 1) [4, 7].

ANALIZA CALAPODULUI

Modificarea calapodului

Această opţiune oferă posibilitatea remodelării calapodului în diferite moduri, prin ajustarea dimensiunilor specifice (Tabelul 1) [4, 7].

Table 1: Variation of last parameters
Tabelul 1: Variaţia parametrilor calapodului

Geometric parameter *Parametrul geometric*	Signification *Semnificaţia*	Field for variation [mm] *Domeniul de variaţie [mm]*
Toe Spring *Distanţa vârfului faţă de planul de sprijin*		-3.0 – 3.0
Heel Height *Înălţimea tocului*		-3.0 – 3.0
Stick Length *Lungimea calapodului proiectat pe planul de sprijin*		-10.0 – 10.0
Bottom Length *Lungimea calapodului*		-10.0 – 10.0
Width *Lăţimea în zona degetelor*		-3.0 – 3.0
Upper Girth *Perimetrul superior la degete*		-10.0 – 10.0
Bottom Girth *Perimetrul inferior la degete*		-3.0 – 3.0
Bottom Toe *Curbura degetelor*		-5.0 – 5.0
Bottom Heel *Curbura călcâiului*		-5.0 – 5.0
Wedge Angle *Unghiul calapodului cu planul de sprijin*		-3.0 – 3

Comparing and Analyzing the New Shoe Lasts

The comparing function allows the possibility of comparing two different lasts; the result can be measured or displayed as a solid last [3, 4, 7, 8]. First the last needed to be compared is opened; it is possible to open a number of lasts and any of them can be compared. They can be easily checked, if one selects cascade view, using the function Window > Cascade.

Now, from the main menu select: Verify > Compare > Alignment and the list of all the open files' names is brought up (Figure 4). Select the desired last and the last is opened and positioned similarly as the original last. Last positioning is the next step and the various translations and rotations are required in order to properly position the toe with the back part.

Compararea şi analiza noului calapod

Funcţia de comparare oferă posibilitatea analizei prin comparare a două calapoade diferite; rezultatul poate fi măsurat sau afişat ca un calapod solid [3, 4, 7, 8]. Se deschide prima dată calapodul ce urmează a fi comparat; este posibilă deschiderea unui număr mare de calapoade şi compararea oricărora din acestea. Acestea pot fi uşor verificate dacă se selectează vederea cascadă utilizând funcţia Window > Cascade.

Din meniul principal se selectează Verify > Compare > Alignment şi lista tuturor fişierelor deschise va fi adusă în prim-plan (Figura 4). Se va selecta calapodul dorit şi acesta este deschis şi orientat în mod similar calapodului original. Pasul următor este reprezentat de poziţionarea calapodului, fiind necesare translaţii şi rotaţii succesive pentru a fi poziţionat în mod corespunzător, vârful cu partea posterioară.

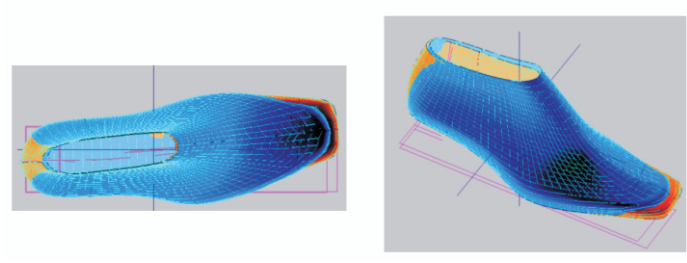


Figure 4. Comparing and modifying the shoe last
Figura 4. Compararea şi modificarea calapodului

Swapping Toes

Toe swapping function brings toes from different lasts and positions them. First you can cut the last and keep the back part by the selecting option: Toe Swap > Cut Back > Cut Bottom. This option will cut the whole toe part of the toe (Figure 5). It is also possible to cut the toe while the bottom is entirely kept, which can facilitate better positioning of the back part and a toe, select: Toe Swap > Cut Back > Keep Bottom.

Transferarea vârfurilor

Funcţia de transferare a vârfului permite aducerea vârfurilor de la calapoade diferite şi poziţionarea acestora. Poate fi secţionat calapodul şi păstrată partea din spate cu funcţia Toe Swap > Cut Back > Cut Bottom. Cu această funcţie, vârful este decupat în întregime (Figura 5). Este de asemenea posibilă decuparea vârfului în timp ce suprafaţa plantară este păstrată, facilitând astfel o poziţionare mai corectă a noului vârf, folosindu-se funcţia: Toe Swap > Cut Back > Keep Bottom.

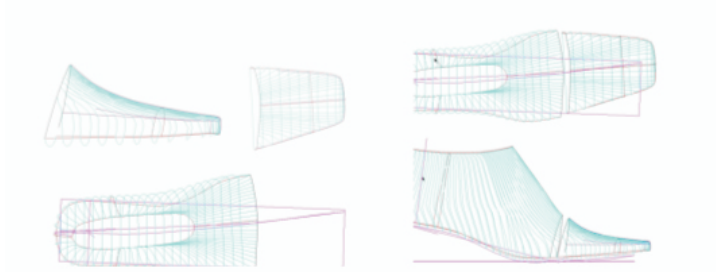


Figure 5. Swapping toes
Figura 5. Transferarea vârfului

Now another last can be opened and cut to keep only the toes; to provide this option select function: Toe Swap > Cut Toe (Figure 5).

Acum poate fi deschis un alt calapod, decupat şi păstrat doar vârful acestuia. Pentru această opţiune se selectează Toe Swap > Cut Toe (Figura 5).

Blending the Section

After swapping the toe of the shoe last the section is blended to create a new last (Figure 6).

Ataşarea secţiunilor

După secţionarea calapodului, vârful va fi ataşat suprafeţei posterioare, obţinându-se astfel un nou calapod (Figura 6).

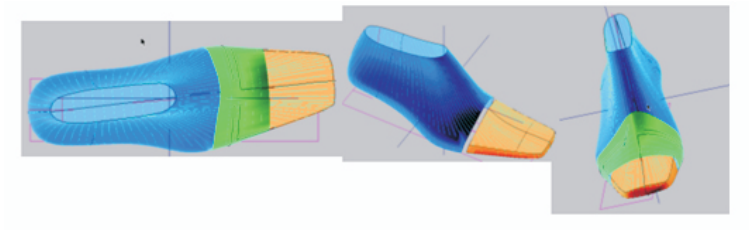


Figure 6. Blending sections
Figura 6. Ataşarea secţiunilor

Proportional Grading

One of the main activities in designing lasts is to obtain similar lasts to the original one, for different sizes. These problems are solved in Crispin Dynamics 3D using the Grade function in the sequence: Grade > Proportional, leading to a window in which numbers are listed on the left side, in the middle, the width and on the right side of the last (Figure 7). In the figure below the working window, last grading and comparing are shown.

Gradarea calapoadelor

Una din principalele activităţi în proiectarea calapoadelor este obţinerea de calapoade similare celui modelat pentru numere de mărime şi lărgimi diferite. Aceasta se rezolvă în sistemul Crispin Dynamics 3D cu funcţia Grade în secvenţa: Grade > Proportional, ce conduce la deschiderea unei ferestre în care sunt înscrise în stânga numerele de mărime, în mijloc lărgimea calapodului şi în partea dreaptă sistemul de mărime (Figura 7). În figură este prezentată fereastra de lucru a comenzii, gradarea calapoadelor şi compararea acestora.

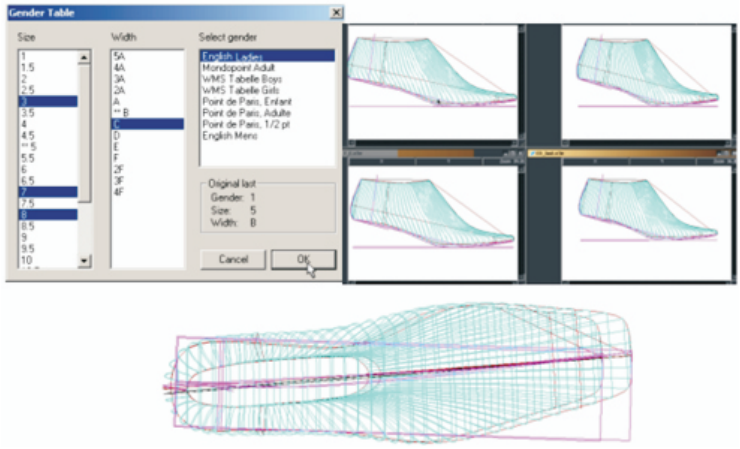


Figure 7. Grading and comparing the shoe lasts
Figura 7. Secvenţe de gradare şi comparare a calapoadelor

Last Surface Flattening

The surface of the last can be flattened, so that the flattened forms will be created. These forms can afterwards be exported to 2D system for obtaining the upper components. It is recommended to use the *.v3e last data structure for the flattening function. This ensures that the last is flattened properly [3, 4, 7, 8]. To flatten the current last select from the main menu: Verify > Flatten and the surface of the last is flattened. The inside, outside and the bottom of the last are flattened and all these flattened forms are displayed in the flatten window. There are three 2D windows for the flattened forms, and in one window the original 3D last and the flattened one can be seen at the same time (Figure 8).

Aplatizarea suprafeţei calapodului

Suprafaţa calapodului poate fi aplatizată, putând fi astfel obţinute tipare plane ale acestuia. Aceste suprafeţe pot fi exportate în sisteme 2D pentru obţinerea tiparelor feţelor de încălţăminte. Este recomandată folosirea structurilor de tip *.v3e pentru funcţia de aplatizare. Aceasta asigură aplatizarea corespunzătoare a calapodului [3, 4, 7, 8]. Pentru aplatizarea calapodului ales, se selectează din meniul principal Verify > Flatten şi suprafeţele vor fi aplatizate. Suprafaţa interioară, exterioară şi plantară sunt aplatizate, iar formele obţinute sunt afişate în fereastra aplicaţiei. Există trei tipuri de ferestre 2D pentru aplatizare, iar în una dintre ele poate fi concomitent vizualizată forma 3D şi cea 2D (Figura 8).

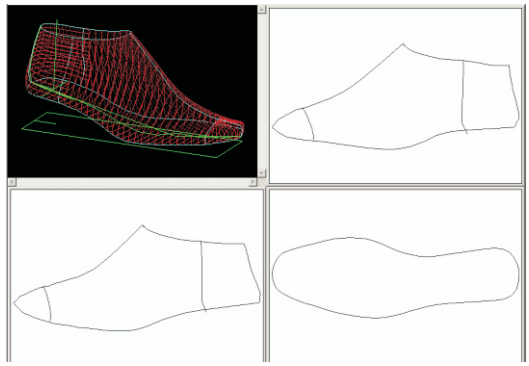


Figure 8. Flattening the surface of the shoe last
Figura 8. Aplatizarea suprafeţei calapodului

RESULTS

Using the specific working instruments of CRISPIN Dynamics CAD Suite, with Model Tracer and Shoe Design modules presented in pervious chapters, a shoe last date base was obtained.

Building a Shoe Last Database

While building the data base the following techniques were required:

- viewing the database, item by item, which includes the graphic shape of the last and its main geometrical parameters;
- using the database for searching a last, according to one or more parameters depending on the users' options.

REZULTATE

Utilizând instrumentele de lucru specifice produsului soft CRISPIN Dynamics CAD Suite, modulele Model Tracer şi Shoe Design, prezentate în capitolele anterioare, s-a elaborat o bază de date cu calapoade.

Construirea unei baze de date cu calapoade

La modul de construire a acesteia s-au avut în vedere următoarele tehnici de utilizare:

- vizualizarea bazei de date, articol cu articol, care să cuprindă forma grafică a calapodului şi principalii parametri geometrici ai acestuia;
- exploatarea bazei de date prin căutarea unui calapod după unul sau mai mulţi parametri, în funcţie de opţiunile utilizatorului.

For this purpose two files were created: an Excel file and an ASCII file. The second one could be exploited by a program specialized in searching for a last in the database, based on one or more parameters.

To create each article of the data base the following steps were followed:

- the last was digitised using Tracer Model application;
- the shape was obtained as an outline and a cloud of points and subsequently converted into a solid and smooth object with no discontinuities;
- the spatial form of the shape was analysed using Shoe Design;
- the graphical form of the last and its specific parameters were collected through computer-aided methods.

Structure of Data Base

In both forms of the database, we entered the geometric parameters of the last obtained, using Shoe Design > Last Process > Modify Last.

Each of the geometric parameters of the last was coded as presented in Table 2.

În acest scop s-au elaborat două fişiere: un fişier Excel şi un fişier ASCII. Cel din urmă poate fi exploatat de un program specializat de căutare a unui calapod, din baza de date, în funcţie de unul sau mai mulţi parametri.

Pentru crearea fiecărui articol al bazei de date s-au urmărit paşii:

- s-a digitizat calapodul, în secvenţe de lucru a aplicaţiei Model Tracer;
- a fost obţinută o schiţă şi un nor de puncte, ce s-au convertit într-un corp solid, neted, fără discontinuităţi;
- s-a analizat forma spaţială a calapodului cu comenzi specifice aplicaţiei Shoe Design;
- s-au cules, prin metode puse la dispoziţie de sistemul de calcul, forma grafică a calapodului şi parametrii specifici ai acestuia.

Structura bazei de date

În ambele forme ale bazei de date s-au înscris parametrii geometrici ai calapodului obţinuţi folosind Shoe Design > Last Process > Modify Last.

Fiecare din parametrii geometrici ai calapodului au fost codificaţi conform celor prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Geometrical parameters of the last
Tabelul 2: Parametrii geometrici ai calapodului

Geometric parameter *Parametru geometric*	Symbol *Simbol*	Parameter code *Codul parametrului*
Toe Spring *Distanţa faţă de planul de sprijin la degete*		par1
Heel Height *Înălţimea tocului*		par2
Stick Length *Distanţa de la vârf la călcâi pe planul de sprijin*		par3
Bottom Length *Lungimea părţii inferioare a calapodului*		par4
Width *Lăţimea calapodului în zona degetelor*		par5
Upper Girth *Perimetrul la degete în partea superioară*		par6
Bottom Girth *Perimetrul la degete în partea inferioară*		par7
Bottom Toe *Lungimea vârfului*		par8
Bottom Heel *Lungimea călcâiului*		par9
Wedge Angle *Unghiul pe care îl formează calapodul cu planul de sprijin*		par10

Creating the Excel File

Each column of the file offers the following information:

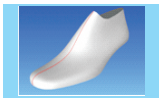
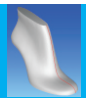
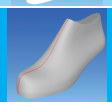
- 1st column – the graphical shape of the last;
- 2nd column – the name of the file that can be opened with the ShoeDesign application;
- columns 3 to 12 – numerical data of the 10 geometrical parameters of the last.

Crearea fişierului în aplicaţia Excel

Fiecare coloană a fişierului cuprinde următoarele informaţii:

- coloana 1 – forma grafică a calapodului;
- coloana 2 – numele fişierului ce poate fi deschis cu aplicaţia ShoeDesign;
- coloanele 3÷12 cuprind date numerice ale celor 10 parametri geometrici ai calapodului.

Table 3: Numerical data of last parameters
Tabelul 3: Datele numerice ale parametrilor calapodului

Last *Calapod*	File name *Nume fişier*	par1	par2	par3	par4	par5	par6	par 7	par 8	par 9	par 10
	calap1.lst	12.8	32.5	279.4	280.4	93.6	141.2	88.5	96.9	183.5	9.8
	calap2.lst	6.8	73.8	230.9	240.7	75.8	123.3	71.6	75.7	155.2	21.4
	calap3.lst	10.4	30.4	278.6	275.7	92.7	158.6	88.4	95.4	183.1	12.7
	calap4.lst	5.8	88.20	202.30	221.90	79.60	183.30	77.20	65.10	137.10	26.70
	calap5.lst	5.5	87.7	228.1	245	79.8	138.1	72.5	76.4	151.7	30.5
	calap6.lst	8.4	27.7	237.9	236.9	79.5	132.4	75.2	75.8	162.1	9.5
	calap7.lst	8.8	63.2	237	244.7	83.3	152.3	77.9	84.4	152.6	17.3
	calap8.lst	3.9	13.6	157.1	155.4	63.2	86	59.1	42.8	114.3	5.7
	calap9.lst	4.9	93.7	219.5	239.5	79.3	102.1	69.2	64.2	155.4	30.5
	calap10.lst	8.3	105.9	247.8	272.1	76.9	217.6	71	107.5	140.4	29.1

Observations

1. The file can be seen by any computer user, because it is made in Excel.

2. The user can select one of the lasts by directly consulting the file. Along with the numerical information, which is difficult to follow, each article contains one cell with the graphical representation of the last.

3. The file may be rearranged according to user options and sorted by relevant geometrical parameters.

4. A shoe last that presents interest may be analysed using Shoe Design application, Last Process menu.

5. The geometrical parameters of the last may be modified in the limits presented in Table 1.

6. A list of the LAST file, available in Excel, is presented in Table 3.

Observaţii

1. Fişierul poate fi vizualizat de către orice utilizator, deoarece este realizat cu aplicaţia Excel.

2. Utilizatorul poate să selecteze unul din calapoade prin consultarea directă a fişierului. Pe lângă informaţiile numerice care sunt greu de urmărit, fiecare articol conţine o celulă în care este înscrisă şi forma grafică a calapodului.

3. Fişierul poate fi rearanjat în funcţie de opţiunile utilizatorului, şi sortate în funcţie de parametrii geometrici.

4. Un calapod ce prezintă interes pentru utilizator poate fi analizat cu aplicaţia ShoeDesign, meniul Last Process.

5. Parametrii geometrici ai calapodului pot fi modificaţi în limitele prezentate în Tabelul 1.

6. În Tabelul 3 se prezintă o listă a fişierului CALAPOADE, disponibil în Excel.

CONCLUSIONS

Using the specific tools of CRISPIN Dynamics CAD SUITE software, Model Tracer and Shoe Design modules, a database of shoe lasts has been developed in this paper. The database can be exploited by viewing, article by article, graphics of the last and their main geometric parameters and by seeking a last, according to one or more parameters, depending on user options.

The created database is useful for footwear manufacturers who can always find the shoe last that fits their product.

CONCLUZII

Utilizând instrumentele de lucru specifice produsului soft CRISPIN Dynamics CAD Suite, modulele Model Tracer şi Shoe Design, în prezenta lucrare s-a elaborat o bază de date cu calapoade. Baza de date poate fi exploatată prin vizualizarea, articol cu articol, a formei grafice a calapodului şi a principalilor parametri geometrici ai acestora şi prin căutarea unui calapod, după unul sau mai mulţi parametri, în funcţie de opţiunile utilizatorului.

Baza de date creată este utilă producătorilor de încălţăminte care pot oricând găsi calapodul potrivit unui produs de încălţăminte.

REFERENCES

1. Driscu, M., Mihai, A., Footwear Design Using CRISPIN DYNAMICS CAD SUITE Engineer (in Romanian), **2008**, Performantica Publishing House, Iasi, Romania.
2. Driscu, M., Harnagea, F., Crispin Dynamics Engineer – An Instrument for Making the Footwear Parts, Proceedings of The 5th International Seminar on the Quality Management in Higher Education, 12-14 June **2008**, Tulcea, Romania.
3. Mălureanu, G., Mihai, A., Fundamentals of Footwear Design (in Romanian), **2003**, Performantica Publishing House, Iaşi, Romania.
4. Driscu, M., Modelling Flat and Spatial Footwear Shapes (in Romanian), **2008**, Pim Publishing House, Iasi, Romania.

5. Driscu, M., Mihai, A., Approximating the Point Cloud of the Shoe Last by a Set of Developable Stripes, **2008**, Modern Technologies, Quality, Restructuring (T.M.C.R.), Iasi, Romania.
6. Dorian, D., Elements of Three-dimensional Graphics (in Romanian), **1988**, Scientific and Encyclopedic Publishing House, Bucharest, Romania.
7. ***, Crispin Dynamics CAD SUITE, 3D.
8. Cocea, M., Croitoru, D.F., CAD Procedures for Footwear Design (in Romanian), **2003**, "Gh. Asachi" Publishing House, Iaşi, Romania.

POLYMERIC FLOCCULANTS BASED ON ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE PE BAZĂ DE ACRILAMIDĂ ŞI ACID ACRILIC OBŢINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAŢI

Gabriela CRACIUN*, Elena MANAILA, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: gabriela.craciun@inflpr.ro

POLYMERIC FLOCCULANTS BASED ON ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

ABSTRACT. This paper presents the physical-chemical characteristics of environmentally friendly polymeric materials for waste water treatment, obtained by electron beam irradiation. These polymeric flocculant materials are obtained by copolymerization of acrylamide and acrylic acid, and have the following characteristics: conversion coefficient C_c>90%, low residual monomer concentration M_r<0.05%, high intrinsic viscosity η_{intr}>6 dl/g, a low linearity coefficient k_H<1 and good solubility in water. Establishing these physical-chemical parameters leads to obtaining polyelectrolytes with minimal toxicity and a high flocculation or coagulation aid capacity.

KEY WORDS: flocculant, copolymerization, acrylamide, acrylic acid, electron beam.

MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE PE BAZĂ DE ACRILAMIDĂ ŞI ACID ACRILIC OBŢINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAŢI

REZUMAT. În această lucrare se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice prietenoase mediului, destinate epurării apelor reziduale, obţinute prin iradiere cu electroni acceleraţi. Materialele polimerice floculante sunt obţinute prin copolimerizarea acrilamidei şi acidului acrilic şi prezintă următoarele caracteristici: coeficient de conversie, C_c>90%, un conţinut redus de monomer rezidual, M_r<0,05%, vâscozitate intrinsecă ridicată, $\eta_{intr.}$>6 dl/g, un coeficient de liniaritate, k_H<1 şi o bună solubilitate în apă. Stabilirea acestor parametri fizico-chimici conduce la obţinerea de polielectroliţi cu toxicitate minimă şi cu o capacitate mare de floculare sau de adjuvant de coagulare.

CUVINTE CHEIE: floculant, copolimerizare, acrilamidă, acid acrilic, electroni acceleraţi.

DES FLOCULANTS POLYMÉRIQUES À BASE D'ACRYLAMIDE ET D'ACIDE ACRYLIQUE OBTENUS PAR IRRADIATION À FAISCEAU D'ÉLECTRONS

RÉSUMÉ. Cet article présente les propriétés physico-chimiques de quelques matériaux polymériques respectueux de l'environnement, pour le traitement des eaux usées, obtenus par irradiation à faisceau d'électrons. Les floculants polymériques sont obtenus par copolymérisation d'acrylamide et d'acide acrylique et ont les caractéristiques suivantes: facteur de conversion, C_c>90%, une faible teneur en monomère résiduel, M_r<0,05%, haute viscosité intrinsèque, η_{intr}>6 dl/g, un coefficient de linéarité k_H<1 et une bonne solubilité dans l'eau. L'établissement de ces paramètres physico-chimiques mène à l'obtention des polyélectrolytes à toxicité minimale et une grande capacité de floculation ou d'adjuvant de coagulation.

MOTS CLEFS: floculant, copolymérisation, acrylamide, acide acrylique, faisceau d'électrons.

INTRODUCTION

Results obtained both by fundamental studies and in pilot stations and industrial plants point out the efficiency of the electron beam irradiation as a material processing method, because it is able to induce physical and chemical reactions, in most cases without catalysts and initiators [1-6]. The ability to initiate chemical reactions and therefore material changes at room temperature brought unique advantages for radiation

INTRODUCERE

Rezultatele obţinute prin studii fundamentale, cât şi cele în staţii pilot şi industriale au scos în evidenţă faptul că iradierea cu electroni acceleraţi [1-6] este o metodă extrem de eficace în procesarea materialelor deoarece este capabilă să inducă reacţii fizico-chimice, de cele mai multe ori fără catalizatori şi iniţiatori. Proprietatea de a iniţia reacţii chimice şi, deci, transformări de material la temperatura camerei a adus avantaje unice iradierii tehnologice cu radiaţii

* *Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: gabriela.craciun@inflpr.ro*

technology: (1) almost 100% efficiency in the conversion of the raw material into finished materials (the process is practically free of wastes); (2) reduction of the production time from tens to hundreds of times; (3) material characteristics that cannot be achieved by the traditional processes; (4) good adaptability to the highest exigencies regarding environmental quality due to no release of secondary reaction products; (5) adaptability to any automation level (technological line speeds of 500 m/min can be used) and strict process control; (6) energy saving, frequently 20-30 times less energy than in the classical heating and traditional processes.

Mainly, polymerization with ionizing radiation is similar to conventional polymerization, by free radical addition. The initiation step involves, in both classic and ionizing radiation-induced polymerization, the admittance of some external energy that is initiation energy. The subsequent steps of propagation, termination and chain transfer are similar as in a chemically catalyzed process. In the radiation-induced polymerization, there is no completely inert component and therefore, any substance added to the monomer radiolizes because absorption of ionizing radiation is a purely electronic process and this leads to production of free radicals. Thus, for polymerization in solution, primary radicals are formed from the monomer, but also from the initiator and solvent.

In this paper the physical-chemical properties of some acrylamide and acrylic acid based polymeric materials obtained by electron beam irradiation are presented. These materials are included in water soluble polyelectrolyte class (organic materials), which are destined to replace totally or partially (in the range of 50% to 75%) classical electrolytes (inorganic materials such as ferric chloride, aluminum sulfate or calcium carbonate). The acrylamide copolymers are used as coagulation aids for wastewater and potable water treatment (polyacrylamides with very low residual monomer contents) [7-9].

ionizante: (1) eficienţă de aproape 100% în conversia materiei prime în materiale finite (reziduurile sunt reduse la zero); (2) reducerea de la zeci la sute de ori a duratei de producţie; (3) realizarea de proprietăţi unice ale materialelor imposibil de obţinut prin metodele clasice; (4) adaptabilitate perfectă la exigenţele cele mai ridicate privind calitatea mediului deoarece nu eliberează în atmosferă produşi secundari de reacţie; (5) adaptabilitate la orice grad de automatizare (permite utilizarea de linii tehnologice în care se procesează cu viteze de peste 500m/min) şi control riguros al proceselor tehnologice; (6) reducerea, în multe cazuri, a consumului de energie de 20-30 ori faţă de încălzirea clasică sau alte procese clasice.

Polimerizarea radio-indusă este în principial similară polimerizării clasice prin adiţie de radicali liberi. Faza iniţială implică, în ambele tipuri de polimerizări – clasică şi indusă de radiaţii ionizante – introducerea în sistem a unei anumite cantităţi de energie, energia de iniţiere. În cazul polimerizării radio-induse, energia de iniţiere este introdusă de radiaţia ionizantă. Următoarele faze ale polimerizării, propagarea, terminarea şi procesul de transfer de lanţ, se produc practic identic cu procesele de polimerizare clasice. În polimerizarea radio-indusă, un component complet inert la radiaţii nu există şi de aceea orice substanţă adăugată la monomer radiolizează, deoarece absorbţia radiaţiei ionizante este un proces pur electronic şi acest fapt conduce la producerea de radicali liberi. Astfel, în cazul polimerizării în soluţie, radicalii primari se formează atât din monomer şi iniţiator, cât şi din solvent.

În această lucrare sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice obţinute pe bază de acrilamidă şi acid acrilic prin iradiere cu electroni acceleraţi, materiale ce se încadrează în clasa polielectroliţilor (materiale organice) solubili în apă, destinaţi să înlocuiască total sau parţial (în proporţie de 50%-75%) electroliţii clasici (materiale anorganice de tipul clorurii ferice, sulfatului de aluminiu, apei de var, etc.). Copolimerii acrilamidei sunt utilizaţi [7-9] ca adjuvanţi de coagulare în tratarea apelor reziduale şi potabilizarea apelor de suprafaţă (poliacrilamide cu conţinut redus de monomer rezidual).

EXPERIMENTAL

Materials

In order to obtain flocculants the following materials were used:

- acrylamide (AMD); molar mass 71.08 g mol^{-1}; appearance: white crystalline solid, odorless; density 1.13 g/cm^3; solubility in water 2.04 kg/L (at 25°C);
- acrylic acid (AA); molar mass 72.06 g mol^{-1}; appearance: colorless, clear; density 1.051 g/mL; solubility in water: miscible;
- sodium chloride (NaCl); molar mass 58.44 g mol^{-1}; appearance: colorless crystals, odorless; density 2.165 g/cm^3; solubility in water 359 g/dm^3 at 20°C;
- sodium hydroxide (NaOH); molar mass 39.99 g mol^{-1}; appearance: opaque white crystals; density 2.13 g/cm^3; solubility in water 1110 g/dm^3 at 20°C;
- sodium formate (HCOONa); molar mass 68.01 g mol^{-1}; appearance: white granules; density 1.92 g/cm^3; solubility in water 97 g/100 mL at 20°C; serves as chain transfer agent in the copolymerization process;
- potassium persulfate ($K_2S_2O_8$); molar mass 270.322 g mol^{-1}; appearance: white powder; density 2.477 g/cm^3; solubility in water 1.75 g/100 mL at 0°C; serves as initiator in the copolymerization process.

Preparation and Irradiation of the Samples

For the preparation of acrylamide-acrylic acid monomer solution, 40% (AMD: AA mass ratio of 9:1) and natrium chloride 8%, 360 g of acrylamide, 40 g of acrylic acid and 80 g of sodium chloride were dissolved in 1000 mL distilled water. The optimum pH monomer solution, which is in the range of 6 to 6.5 in the case of electron beam polymerization, is obtained by gradually adding sodium hydroxide to the monomer solution. The pH is checked with pH indicator paper, corresponding to the area of interest.

From the obtained monomer solution, samples of 100 mL are distributed in quartz vessels. Different amounts of initiator (potassium persulfate) and chain transfer agent (sodium formate) are added and then this mixture is irradiated with electron beams at room temperature.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Pentru obţinerea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următoarele materiale:

- acrilamidă (AMD); masa moleculară 71,08 g mol^{-1}; aspect: solid cristalin alb, inodor; densitate 1,13 g/cm^3; solubilitate în apă 2,04 kg/L (la 25°C);
- acid acrilic (AA); masa moleculară 72,06 g mol^{-1}; aspect: lichid incolor, limpede; densitate 1,051 g/mL; solubilitate în apă: miscibil;
- clorură de sodiu (NaCl); masa moleculară 58,44 g mol^{-1}; aspect: cristale incolore fără miros; densitate 2,165 g/cm^3; solubilitate în apă 359 g/dm^3 la 20°C;
- hidroxid de sodiu (NaOH); masa moleculară 39,99 g mol^{-1}; aspect: cristale albe opace; densitate 2,13 g/cm^3; solubilitate în apă 1110 g/dm^3 la 20°C;
- formiat de sodiu (HCOONa); masa moleculară 68,01 g mol^{-1}; aspect: granule albe; densitate 1,92 g/cm^3; solubilitate în apă 97 g/100 ml la 20°C; are rol de agent de transfer de lanţ în procesul de copolimerizare;
- persulfat de potasiu ($K_2S_2O_8$); masa moleculară 270,322 g mol^{-1}; aspect: pudră albă; densitate 2,477 g/cm^3; solubilitate în apă 1,75 g/100 ml la 0°C; are rol de iniţiator în procesul de copolimerizare.

Prepararea şi iradierea probelor

Pentru prepararea soluţiei de monomeri acrilamidă-acid acrilic 40% (PA) (raport masic AMD:AA = 9:1) şi 8% NaCl, se cântăresc 360 g acrilamidă, 40 g acid acrilic şi 80 g clorură de sodiu, se pun într-un balon cotat de 1000 ml şi se completează cu apă distilată. pH-ul optim al soluţiei de monomeri necesar în procesul de polimerizare în prezenţa electronilor acceleraţi este 6-6,5 şi se obţine adăugând treptat hidroxid de sodiu în soluţia de monomeri. pH-ul se verifică folosind hârtia indicatoare de pH corespunzătoare domeniului de interes.

Din soluţia monomerică astfel obţinută, se pun în vase de cuarţ câte 100 ml, în care se adaugă diferite cantităţi de iniţiator (persulfat de potasiu) şi agent de transfer de lanţ (formiat de sodiu) după care sunt supuse iradierii cu electroni acceleraţi la temperatura camerei.

Experiments were carried out with an experimental installation consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator (ALIN-10) of 6.23 MeV energy and 75 mA peak current of the electron beam and an irradiation chamber containing the samples of monomer solution. Electron beam dose rate was fixed at 2.4 kGy/min in order to accumulate the working doses of 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy.

Experimentele au fost realizate cu o instalaţie experimentală compusă din: acceleratorul liniar de electroni ALIN-10 cu energia de 6,23 MeV şi curentul mediu de fascicol de 75 mA şi o incintă de iradiere în care au fost plasate probele cu soluţie monomerică. Debitul dozei de electroni acceleraţi a fost fixat la 2,4 kGy/min. Dozele cu care au fost tratate probele au fost 2 kGy, 2,5 kGy şi 3 kGy.

Methods for Determination of Physical and Chemical Characteristics

Our interest was focused on the optimization of the physical-chemical characteristics of the polymeric materials obtained by electron beam irradiation, such as conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and the linearity coefficient given by the Huggins' constant (k_H).

The conversion coefficient (C_c) and the residual monomer concentration (M_r) are determined based on the bromination reaction of the double-bond [10]. After having dissolved in water, the copolymer AMD/AA was treated excessively with a bromide-bromate solution, and the bromine excess was determined by means of an iodatometry method. The percent of residual monomer M_r is determined using the following equation:

Metode de determinare a proprietăţilor fizico-chimice

Scopul nostru a fost acela de a optimiza caracteristicile fizico-chimice ale materialelor polimerice obţinute prin iradiere în câmp de electroni acceleraţi, şi anume: coeficientul de conversie (C_c), concentraţia de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) şi coeficientul de liniaritate dat de constanta lui Huggins (k_H).

Coeficientul de conversie (C_c) şi concentraţia de monomer rezidual (M_r) se determină pe baza reacţiei de bromurare a dublei legături [10]. Copolimerul AMD/AA dizolvat în apă se tratează în exces cu soluţie bromură-bromat, iar excesul de brom se determină iodometric. Procentul de monomer rezidual M_r se determină pe baza următoarei relaţii de calcul:

$$M_r(\%) = \frac{(V_{CS} - V_{COS}) * N * 3.554}{M_{CO}} \quad (1)$$

where V_{CS} is the volume of the sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) solution used for the standard titration (ml); V_{COS} is the volume of the sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) used for the sample titration (ml); M_{CO} is the sample mass of the analyzed copolymer (g); N is the normality of the $Na_2S_2O_3$ solution.

The conversion coefficient C_c is determined based on the following relations:

unde V_{CS} reprezintă volumul soluţiei de $Na_2S_2O_3$ folosit la titrarea etalonului (ml); V_{COS} reprezintă volumul soluţiei de $Na_2S_2O_3$ folosit la titrarea probei (ml); M_{CO} reprezintă masa probei de copolimer analizate (g); N reprezintă normalitatea soluţiei de $Na_2S_2O_3$.

Coeficientul de conversie C_c se determină pe baza următoarelor relaţii de calcul:

$$C_c(\%) = 100 * (TCC - M_r) / TCC \quad (2)$$

$$TCC(\%) = (M_{CO} * TMC) / 400 \quad (3)$$

where M_{CO} is the AMD/AA copolymer quantity analyzed after being dissolved in 400 ml of distilled water; *TMC* is the total monomer concentration in the irradiated solution; *TCC* is the theoretical copolymer concentration.

The intrinsic viscosity (η_{intr}) and the Huggins' constant (k_H) are determined by the viscosimetry method, using a Hoppler BH-2 [10]. Sodium nitrate 1N ($NaNO_3$) was used as a solvent and the working temperature was 30°C. η_{intr} is determined using the following relations:

- relative viscosity, η_{rel} is given by:

unde M_{CO} reprezintă cantitatea de copolimer AMD/AA luat în analiză şi dizolvat în 400 ml apă distilată; *TMC* reprezintă concentraţia totală de monomeri din soluţia supusă iradierii; *TCC* reprezintă concentraţia teoretică de copolimer.

Vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) şi coeficientul de liniaritate (k_H) se determină prin metoda vâscozimetrică, utilizând vâscozimetrul Hoppler BH-2 [10]. Ca solvent s-a utilizat azotatul de sodiu 1N ($NaNO_3$), iar temperatura de lucru a fost de 30°C. η_{intr} se determină pe baza următoarelor relaţii:

- vâscozitatea relativă $\eta_{rel.}$:

$$\eta_{rel.} = t_{CO} / t_{CS} \tag{4}$$

where t_{CO} is the falling-time of the viscosimeter ball through the copolymer solution; t_{CS} is the falling-time of the viscosimeter ball through the standard solution.

- specific viscosity, η_{spc} is given by:

unde t_{CO} reprezintă timpul de cădere al bilei prin soluţia de copolimer; t_{CS} reprezintă timpul de cădere al bilei prin soluţia etalon.

- vâscozitatea specifică $\eta_{spc.}$:

$$\eta_{spc.} = \eta_{rel.} - 1 \tag{5}$$

- reduced viscosity, $\eta_{red.}$, is given by:

- vâscozitatea redusă $\eta_{red.}$:

$$\eta_{red.} = \eta_{spc.} / c_{CO} \tag{6}$$

where c_{co} is the copolymer solution concentration (%).

From the graphical representation of the reduced viscosity as a function of the copolymer concentration, through extrapolation, are obtained intrinsic viscosity η_{intr} and *tg α*. The linearity constant is determined from the following relation:

unde c_{co} este concentraţia soluţiei de copolimer (%).

Din reprezentarea grafică a vâscozităţii reduse în funcţie de concentraţia de copolimer, prin extrapolare, se obţin vâscozitatea intrinsecă $\eta_{intr.}$ şi *tg α*. Constanta de linearitate se determină pe baza relaţiei:

$$k_H = \frac{tg.\alpha}{(\eta_{intr.})^2} \tag{7}$$

RESULTS AND DISCUSSIONS

Water solubility and flocculation ability of polyelectrolytes are strictly related to physical and chemical characteristics such as: conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and linearity coefficient expressed by Huggins' constant (k_H).

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Solubilitatea în apă şi capacitatea de floculare şi de adjuvant de coagulare ale polielectroliţilor sunt legate strict de caracteristicile fizico-chimice ale acestora, şi anume: coeficientul de conversie (C_c), concentraţia de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) şi coeficientul de liniaritate exprimat prin constanta lui Huggins (k_H).

Conversion coefficient (C_c), is the first important parameter in the characterization of the desired polyelectrolyte and it is required to be higher than 90%. A high conversion coefficient is equivalent with a high monomer transformation efficiency in polymerization process and a substantial reduction of residual monomer concentration, M_r. This is particularly important because of the well-known acrylamide toxicity in the monomer state. For the intrinsic viscosity, η_{intr}, we expected to obtain values over 6 dl/g, which means a linear polymer, without ramifications and good water solubility. Regarding the linearity constant, k_H, we aim to obtain values below 1 because only in this case are solubility and a good flocculation of the polymer ensured. Residual monomer concentration, M_r, has to be less than 0.05% for the polyelectrolyte to be in accordance with rules established by the IPCS - International Programme in Chemical Safety in the document entitled "Environmental Health Criteria-49-Acrylamide". Thus, the acrylamide concentration in treated water should not exceed 0.1 g/L according to the legislation.

Influence of Initiator Concentration [$K_2S_2O_8$] on the Polyelectrolyte Physical and Chemical Parameters

Figures 1-4 show the effect of initiator concentration [$K_2S_2O_8$] on the C_c, M_r, $\eta_{Intr.}$ and k_H, for each of the three doses of irradiation used: 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy.

Coeficientul de conversie (C_c) este primul parametru important prin care caracterizăm polielectrolitul pe care dorim să-l realizam şi trebuie să fie mai mare de 90%. Un coeficient de conversie mare este echivalent cu o eficienţă ridicată de transformare a monomerilor în procesul de polimerizare şi o reducere substanţială a concentraţiei de monomer rezidual, M_r. Acesta este un aspect deosebit de important, cunoscută fiind toxicitatea acrilamidei în stare de monomer. Pentru vâscozitatea intrinsecă, $\eta_{intr.}$, dorim să obţinem valori > 6 dl/g, acest lucru însemnând obţinerea unui polimer liniar, fără ramificaţii, ce prezintă o bună solubilitate în apă. În ceea ce priveşte constanta de liniaritate, k_H, urmărim ca aceasta să prezinte valori subunitare, deoarece numai atunci sunt asigurate solubilitatea şi capacitatea ridicată de floculare. Concentraţia de monomer rezidual, M_r, trebuie să prezinte valori sub 0,05%, pentru ca polielectrolitul să fie conform cu normele stabilite de IPCS – International Programme in Chemical Safety, în documentul „Environmental Health Criteria-49-Acrylamide". Astfel, concentraţia acrilamidei în apa tratată nu trebuie să depăşească 0,1 g/l conform legislaţiei în vigoare.

Influenţa concentraţiei de iniţiator [$K_2S_2O_8$] asupra parametrilor fizico-chimici ai polielectroliţilor

Graficele 1-4 prezintă efectul concentraţiei de iniţiator [$K_2S_2O_8$] asupra parametrilor C_c, M_r, $\eta_{intr.}$ şi k_H, pentru fiecare dintre cele trei doze de iradiere utilizate: 2 kGy, 2,5 kGy şi 3 kGy.

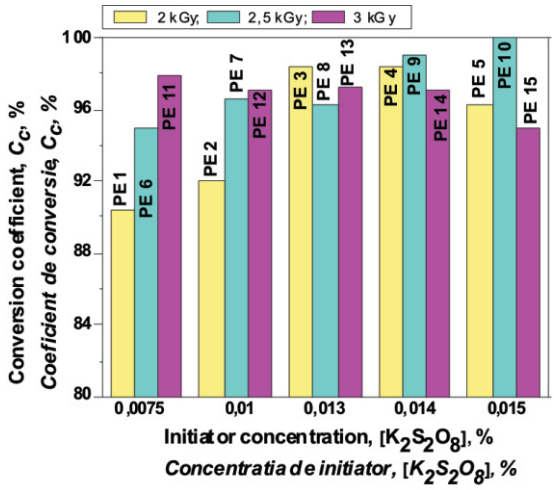


Figure 1. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the conversion coefficient, C_c

Figura 1. Efectul concentraţiei de iniţiator $[K_2S_2O_8]$ şi al dozei de iradiere asupra coeficientului de conversie, C_c

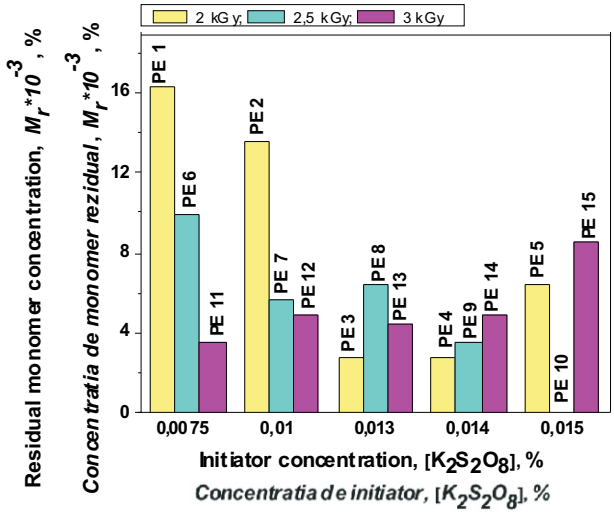


Figure 2. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the residual monomer concentration, M_r

Figura 2. Efectul concentraţiei de iniţiator $[K_2S_2O_8]$ şi al dozei de iradiere asupra concentraţiei de monomer rezidual, M_r

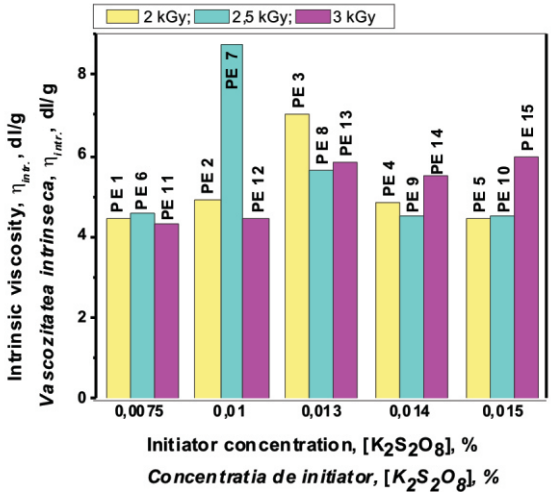


Figure 3. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the intrinsic viscosity, η_{intr}

Figura 3. Efectul concentraţiei de iniţiator $[K_2S_2O_8]$ şi a dozei de iradiere asupra vâscozităţii intrinseci, η_{Intr}

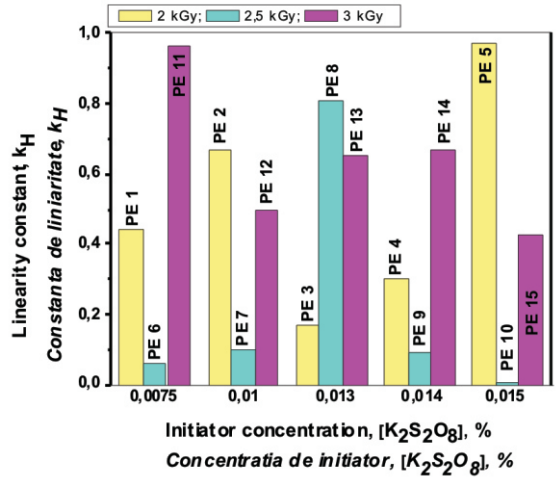


Figure 4. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the linearity constant, k_H

Figura 4. Efectul concentraţiei de iniţiator $[K_2S_2O_8]$ şi al dozei de iradiere asupra coeficientului de liniaritate, k_H

For all tested samples (PE 1-PE 15), the conversion coefficient C_c increases slightly with the initiator concentration increasing, for all irradiation doses used. Conversion coefficient, C_c, is closely related to residual monomer concentration, M_r. Thus, since all samples show high values of C_c (between 90 and 100%), M_r shows very low values (between 0 and 16.33*10^{-3}%), and that coincides with the established purpose. Unlike C_c and M_r, intrinsic viscosity η_{intr} and Huggins' constant k_H, remain sensitive to the initiator concentration variation for all used irradiation doses. Usually, the intrinsic viscosity η_{intr} increases rapidly with initiator concentration increasing, reaches a maximum and then decreases rapidly at lower irradiation doses and slower at higher irradiation doses. Huggins' constant, k_H, follows exactly the variation of intrinsic viscosity. Thus, it rises and falls at practically the same rate with the fall and rise of intrinsic viscosity η_{intr}, depending on the initiator concentration. We can say that, by getting high values for the intrinsic viscosity η_{intr}, minimum values are obtained for the linearity constant k_H. The measured values of Huggins' constant k_H are well below 1 even for low values of intrinsic viscosity η_{Intr}, and that is a very important result because polyelectrolytes efficiency is assured by their linearity, i.e. by $k_H < 1$.

Based on the results analysis for PE 1-PE 15 samples, the best physical-chemical characteristics that were obtained are as follows:

- for an irradiation dose of 2 kGy and an initiator concentration [$K_2S_2O_8$] of 0.013%: C_c - 98.33%, M_r - 2.84*10^{-3} %, η_{intr} - 7.05 dl/g and k_H - 0.17;
- for an irradiation dose of 2.5 kGy and an initiator concentration [$K_2S_2O_8$] of 0.01%: C_c - 96.66%, M_r - 5.69*10^{-3} %, η_{intr} - 8.76 dl/g and k_H - 0.097;
- for an irradiation dose of 3 kGy and an initiator concentration [$K_2S_2O_8$] of 0.013%: C_c - 97.24%, M_r - 4.39*10^{-3} %, η_{intr} - 5.85 dl/g and k_H - 0.65.

Influence of Chain Transfer Agent [HCOONa] on the Polyelectrolyte Physical and Chemical Parameters

In the radical copolymerization reaction, chain transfer can be achieved through the monomers, the

Se observă că pentru toate probele testate (PE 1-PE 15) coeficientul de conversie C_c creşte uşor cu creşterea concentraţiei de iniţiator pentru toate dozele de iradiere utilizate. Parametrul fizico-chimic C_c este strict legat de parametrul M_r. Astfel, deoarece toate probele prezintă valori ridicate ale C_c (cuprinse între 90 şi 100%), M_r prezintă, în consecinţă, valori foarte scăzute (cuprinse între 0 şi 16,33*10^{-3}%), ceea ce coincide cu scopul propus. Vâscozitatea intrinsecă η_{intr} şi constanta lui Huggins, k_H, spre deosebire de C_c şi M_r, rămân sensibile la variaţia concentraţiei de iniţiator pentru toate dozele de iradiere utilizate. De regulă, η_{intr} creşte rapid cu creşterea concentraţiei de iniţiator, atinge un maxim, după care scade rapid la doze mai mici şi mai lent la doze mai mari. Constanta lui Huggins, k_H, urmăreşte strict variaţia vâscozităţii intrinseci. Astfel, aceasta creşte şi scade practic cu aceeaşi rată cu care scade şi respectiv creşte η_{intr}, în funcţie de concentraţia de iniţiator, putând astfel afirma că, prin obţinerea de valori mari pentru η_{intr}, se asigură obţinerea de valori minime pentru k_H. Valorile măsurate ale constantei lui Huggins, k_H, sunt mult sub unitate, chiar şi pentru valori scăzute ale η_{intr}, ceea ce reprezintă un rezultat deosebit de important, deoarece eficacitatea polielectroliţilor în depoluarea apelor este dată de liniaritatea acestora, adică de un $k_H < 1$.

Pe baza analizei rezultatelor obţinute pentru probele PE 1-PE 15, cele mai bune caracteristici fizico-chimice au fost obţinute astfel:

- pentru doza de iradiere de 2 kGy, la o concentraţie de iniţiator [$K_2S_2O_8$] de 0,013%: C_c de 98,33%, M_r de 2,84*10^{-3} %, η_{intr} de 7,05 dl/g şi k_H de 0,17;
- pentru doza de iradiere de 2.5 kGy, la o concentraţie de iniţiator [$K_2S_2O_8$] de 0,01%: C_c de 96,66%, M_r de 5,69*10^{-3} %, η_{intr} de 8,76 dl/g şi k_H de 0,097;
- pentru doza de iradiere de 3 kGy, la o concentraţie de iniţiator [$K_2S_2O_8$] de 0,013%: C_c de 97,24%, M_r de 4,39*10^{-3} %, η_{intr} de 5,85 dl/g şi k_H de 0,65.

Influenţa concentraţiei agentului de transfer de lanţ [HCOONa] asupra parametrilor fizico-chimici ai polielectroliţilor

În reacţia de copolimerizare radicalică, transferul de lanţ se poate realiza prin intermediul monomerilor,

solvent, the copolymer formed in reaction or any other substance that exists in the reaction medium. After the chain transfer, copolymer molecular weight decreases because the chain growth is interrupted by the so-called "dead copolymer" formation which is free of radicals on the chain and which, otherwise, could continue the process of copolymerization. The role of the chain transfer agent is to take up the chain transfer reactions, and finally to obtain a linear copolymer, without branches on the chain, with a high intrinsic viscosity and a low linear coefficient.

Figures 5-8 show the chain transfer agent concentration [HCOONa] effect on the C_c, M_r, η_{intr} and k_H, for each of the three doses of irradiation used: 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy. The value of initiator concentration was kept constant at 0.01%, the value at which we obtained the best results.

solventului, copolimerului format în reacţie sau oricărei alte substanţe existente în mediul de reacţie. În urma transferului de lanţ masa moleculară a copolimerului scade, deoarece se întrerupe creşterea lanţului prin formarea aşa-numitului „copolimer mort", lipsit de radicali pe catenă, care altfel ar putea continua procesul de copolimerizare. Rolul agentului de transfer de lanţ este acela de a prelua reacţiile de transfer de lanţ şi de a obţine în final un copolimer liniar, fără ramificaţii pe catenă, cu o vâscozitate intrinsecă mare şi cu un coeficient de liniaritate scăzut.

Graficele 5-8 prezintă efectul concentraţiei agentului de transfer de lanţ [HCOONa] asupra parametrilor C_c, M_r, η_{intr} şi k_H, pentru fiecare dintre cele trei doze de iradiere utilizate: 2 kGy, 2,5 kGy şi 3 kGy. Am păstrat constantă concentraţia de iniţiator la valoarea de 0,01%, aceasta fiind cea la care s-au obţinut cele mai bune rezultate.

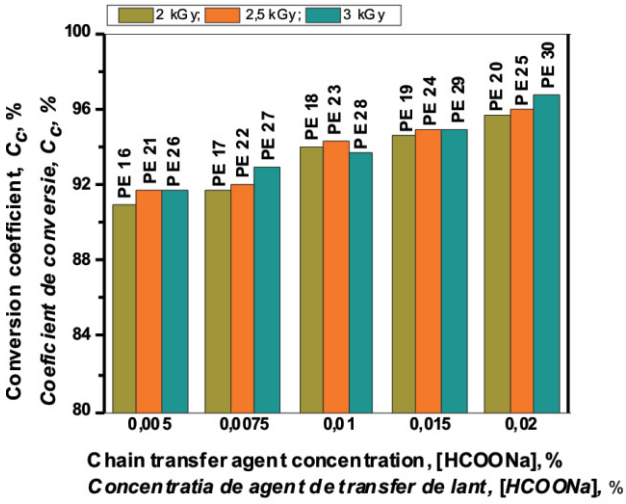


Figure 5. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the conversion coefficient, C_c

Figura 5. Efectul concentraţiei de agent de transfer de lanţ [HCOONa] şi al dozei de iradiere asupra coeficientului de conversie, C_c

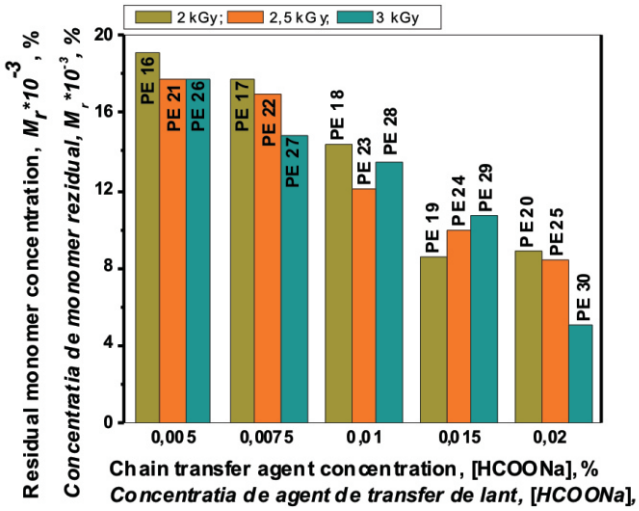


Figure 6. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the residual monomer concentration, M_r

Figura 6. Efectul concentraţiei de agent de transfer de lanţ [HCOONa] şi al dozei de iradiere asupra concentraţiei de monomer rezidual, M_r

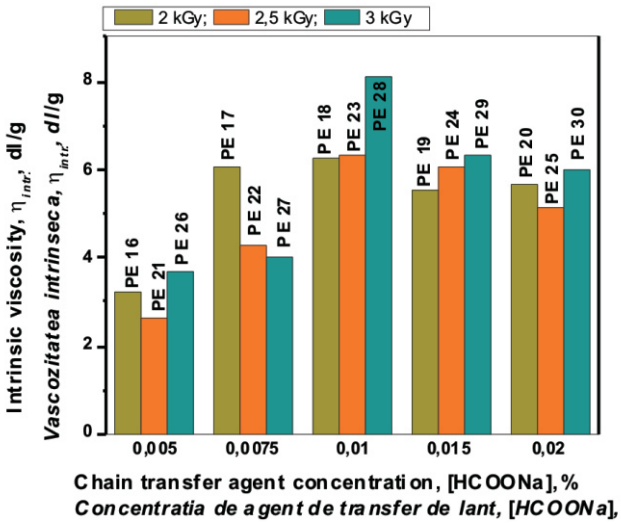


Figure 7. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the intrinsic viscosity, η_{intr}

Figura 7. Efectul concentraţiei de agent de transfer de lanţ [HCOONa] şi al dozei de iradiere asupra vâscozităţii intrinseci, η_{intr}

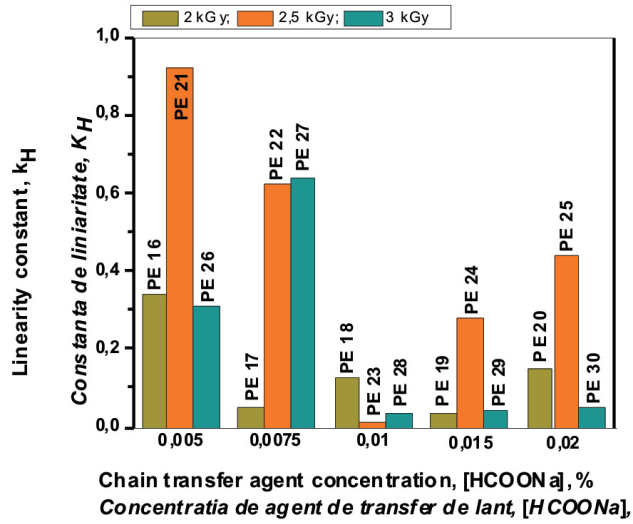


Figure 8. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the linearity constant, k_H

Figura 8. Efectul concentraţiei de agent de transfer de lanţ [HCOONa] şi al dozei de iradiere asupra coeficientului de liniaritate, k_H

For samples PE 16-PE 30, conversion coefficient C_c is lower than that obtained for samples PE 1-PE 15, but still higher than 90%. This result shows the high efficiency of the polyelectrolytes obtaining method by electron beam irradiation and therefore the involved monomers' high conversion efficiency. Since the physical-chemical parameters C_c and M_r are closely related, we can note that values for M_r are much lower than 0.05%. Intrinsic viscosity η_{intr} and Huggins' constant k_H are strongly influenced by chain transfer agent concentration [HCOONa]. For all used irradiation doses, η_{intr} increases with the chain transfer agent concentration increasing, reach a maximum for a concentration of 0.01% and then decreases at higher concentrations (0.015%, 0.02%). Huggins' constant, k_H, shows the lowest values for chain transfer agent concentrations [HCOONa] of 0.01%, 0.015% and 0.02%.

Based on the obtained results analysis for PE 16-PE 30 samples, we can see that the best physical-

Se observă că pentru probele PE 16-PE 30 coeficientul de conversie C_c este mai scăzut decât cel obţinut pentru probele PE 1-PE 15, dar totuşi mai mare de 90%. Acest rezultat arată eficienţa procedeului de obţinere a polielectroliţilor prin iradiere cu electroni acceleraţi şi, deci, randamentul mare de transformare a monomerilor implicaţi. Deoarece parametrii fizico-chimici C_c şi M_r sunt în strânsă dependenţă unul de celălalt, remarcăm obţinerea de valori mult mai mici de 0,05% pentru acesta din urmă. Vâscozitatea intrinsecă η_{intr} şi constanta lui Huggins, k_H, sunt puternic influenţate de concentraţia de agent de transfer de lanţ, [HCOONa]. Se observă că pentru toate dozele de iradiere utilizate, η_{intr} creşte cu creşterea concentraţiei de agent de transfer de lanţ, atingând un maxim pentru concentraţia de 0,01% şi manifestând o scădere la concentraţii mai mari (0,015%, 0,02%). Constanta lui Huggins, k_H, prezintă, în schimb valorile cele mai scăzute pentru concentraţiile de agent de transfer de lanţ, [HCOONa] de 0,01%, 0,015% şi 0,02%.

Pe baza analizei rezultatelor obţinute pentru probele PE 16-PE 30, constatăm că cele mai bune valori

chemical characteristics were obtained for [HCOONa] of 0.01%, as follows:

- for an irradiation dose of 2 kGy: C_c - 93.98%, M_r - 14.34*10^{-3} %, η_{intr} - 6.23 dl/g and k_H - 0.13;
- for an irradiation dose of 2.5 kGy: C_c - 94.32%, M_r - 12.07*10^{-3} %, η_{intr} - 6.31 dl/g and k_H - 0.015;
- for an irradiation dose of 3 kGy: C_c - 93.65%, M_r - 13.49*10^{-3} %, η_{intr} - 8.11 dl/g and k_H - 0.032.

CONCLUSIONS

For a given chemical composition, there is an optimum irradiation dose, an optimum initiator concentration, [$K_2S_2O_8$], and an optimal chain transfer agent concentration, [HCOONa], which gives the maximum values for C_c, M_r, $\eta_{intr.}$ and k_H. Experiments carried out to highlight the effect of initiator concentration, [$K_2S_2O_8$], on the parameters of interest for polymeric flocculant material showed that the best results were obtained for a dose of 2.5 kGy (C_c>94%, M_r<8.52*10^{-3}, η_{Intr} between 4.51 dl/g and 8.76 dl/g, k_H<1). Keeping constant the initiator concentration (0.01%), but varying the chain transfer agent concentration, [HCOONa], and the irradiation dose, the best results were obtained for concentration of 0.01%: C_c>93%, M_r<14.43*10^{-3}, η_{intr}>6 dl/g and k_H<0.15. The polymeric materials obtained in such conditions and characterized by C_c>90%, M_r<0.05%, η_{intr}>6 dl/g and k_H<1 satisfy the conditions for their use as flocculants in wastewater remediation, which means that they are able to induce advanced coagulation-flocculation process.

pentru caracteristicile fizico-chimice sunt obţinute în cazul utilizării unei concentraţii de agent de transfer de lanţ, [HCOONa] de 0,01%, astfel:

- pentru $D_{iradiere}$, de 2 kGy: C_c de 93,98%, M_r de 14,34*10^{-3} %, η_{intr} de 6,23 dl/g şi k_H de 0,13;
- pentru $D_{iradiere}$, de 2,5 kGy: C_c de 94,32%, M_r de 12,07*10^{-3} %, η_{intr} de 6,31 dl/g şi k_H de 0,015;
- pentru $D_{iradiere}$, de 3 kGy: C_c de 93,65%, M_r de 13,49*10^{-3} %, η_{intr} de 8,11 dl/g şi k_H de 0,032.

CONCLUZII

Pentru o compoziţie chimică dată există o doză optimă de iradiere, $D_{iradiere}$, o concentraţie optima de iniţiator, [$K_2S_2O_8$], şi o concentraţie optimă de agent de transfer de lanţ, [HCOONa] care conferă valori maxime pentru C_c, M_r, η_{intr} şi k_H. Experimentele privind efectul concentraţiei de iniţiator, [$K_2S_2O_8$], asupra parametrilor de interes pentru materialul polimeric floculant au arătat că cele mai bune rezultate s-au obţinut pentru doza de 2,5 kGy (C_c>94%, M_r<8,52*10^{-3}, η_{intr} cu valori cuprinse între 4,51 dl/g şi 8,76 dl/g, iar k_H<1). Păstrându-se constantă concentraţia de iniţiator (0,01%), dar variind concentraţia de agent de transfer de lanţ, [HCOONa], şi doza de iradiere, $D_{iradiere}$, cele mai bune rezultate s-au obţinut pentru concentraţia de 0,01%: C_c>93%, M_r<14,43*10^{-3}, η_{intr}>6 dl/g, iar k_H<0,15. Materialul polimeric obţinut în aceste condiţii şi caracterizat prin C_c>90%, M_r<0,05%, η_{intr}>6 dl/g şi k_H<1 îndeplineşte condiţiile utilizării ca floculant în depoluarea apelor reziduale, adică este capabil să inducă procesul de coagulare-floculare avansată.

REFERENCES

1. Martin, D., Fiti, M., Radu, A., Dragusin, M., Cojocaru, G., Margarirescu, A., Indreas, I., *Rad. Phys. Chem.,* 1995, 45, 4, 615-621.
2. Martin, D., Dragusin, M., Radu, A., Oproiu, C., Radoiu, M., Cojocaru, G., Marghitu, S., *Nucl. Instrum. Meth. B,* 1996, 113, 1-4, 106-109.
3. Zuga, M.D., Miu, L., Crudu, M., Bratulescu, V., Iovu, H., Manaila, E., *Adv. Mat. Res.,* **2007**, 23, 333-336.
4. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.D., *J. Optoelectron. Adv. M.*, **2007**, 9, 11, 3325-3329.

5. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.G., Manaila., E. *Materiale plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
6. Manaila, E., Stelescu, M.D., *Revista de Pielărie Încălţăminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2011**, 11, 1, 43-52.
7. Edzwald, J.K., *Water Sci. Technol.*, **1993**, 27, 11, 21-35.
8. Fetting, J., Ratnaweera, H., Odegaard, H., *Water Supply Manage*, **1991**, 9, 19-26.
9. McCormick, C.L., Hester, R.D., Morgan, S.E., Safieddine, A.M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 8, 2124-2131.
10. Dimonie, M., Boghina, C., Cincu, C., Marinescu, M., Marinescu, N., Polyacrylamide (in Romanian), **1986**, Technical Publishing House, Bucharest, 36-36, 194-197.

THE STUDY OF PRETANNING BOVINE SKINS WITH OLIGOMERIC BENZENESULFONIC MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN

STUDIUL PRETĂBĂCIRII PIEILOR BOVINE CU RĂŞINA OLIGOMERĂ MELAMIN-FORMALDEHIDICĂ BENZENSULFONATĂ

Melinda PRUNEANU[1*], Stelian Sergiu MAIER[1], Vasilica MAIER[1], Viorica DESELNICU[2]

[1]"Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 71 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: pruneanu_melinda@yahoo.com

[2]INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

THE STUDY OF PRETANNING BOVINE SKINS WITH OLIGOMERIC BENZENESULFONIC MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN

ABSTRACT. This paper presents the study of pretanning bovine hides using a tanning oligomer based on benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin (RMFBS) in the presence or absence of resorcinol as crosslinking agent. In order to test the penetration and retention capacity, as well as the tanning power of the resin, pre-tanning treatments are applied, according to framework formulations, on bovine pelt samples, processed according to a classical process. The applied RMFBS treatment implies testing the ability of syntan to fix into the dermis and its ability to increase shrinkage temperature of pelt, upon individual application, or in combination with resorcinol. Leather samples thus treated are subjected to physical-chemical analyses by FTIR-ATR spectroscopy, fluorescence spectroscopy and SEM electron microscopy, in order to highlight both the structural changes in the collagen matrix and the ability of the resin to combine with functional groups of dermis proteins. The experimental data obtained confirm the pre-tanning capacity of the RMFBS oligomer, reaching the highest performances for an offer of 15% RMFBS dry substance in relation to the dermal substance.

KEY WORDS: pelt, pre-tanning, benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin, resorcinol, shrinkage temperature.

STUDIUL PRETĂBĂCIRII PIEILOR BOVINE CU RĂŞINA OLIGOMERĂ MELAMIN-FORMALDEHIDICĂ BENZENSULFONATĂ

REZUMAT. Această lucrare prezintă studiul pretăbăcirii pieilor bovine, utilizând oligomerul tanant pe bază de răşină melamin-formaldehidică benzensulfonată (RMFBS) în prezenţa sau în absenţa rezorcinei, ca agent de reticulare. În vederea testării capacităţii de penetrare şi de reţinere, precum şi a potenţialului tanant al răşinii, se aplică tratamente de tipul pretăbăcirii, conform unor reţete cadru, asupra unor probe de piele gelatină de bovine, prelucrată printr-un procedeu clasic. Tratamentul cu RMFBS aplicat prevede testarea abilităţii de legare în dermă a sintanului şi capacitatea sa de a spori temperatura de contracţie a pielii gelatină, la aplicarea individuală, ori în asociere cu rezorcina. Probele de piele astfel tratate se analizează fizico-chimic, prin spectroscopia FTIR-ATR, spectroscopia de fluorescenţă şi prin microscopia electronică SEM, în vederea evidenţierii atât a schimbărilor structurale în matricea colagenică, cât şi a capacităţii de combinare a răşinii cu grupele funcţionale ale proteinelor dermei. Datele experimentale obţinute confirmă capacitatea de pretăbăcire a oligomerului RMFBS, cu performanţele cele mai mari la o ofertă de 15% RMFBS substanţă uscată, raportată la substanţa dermică.

CUVINTE CHEIE: piele gelatină, pretăbăcire, răşină melamin-formaldehidică benzensulfonată, rezorcină, temperatură de contracţie.

L'ÉTUDE DU PRÉTANNAGE DES CUIRS BOVINS À L'AIDE DE LA RÉSINE OLIGOMÉRIQUE MÉLAMINE-FORMALDÉHYDE BENZÈNESULFONIQUE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'étude du prétannage des cuirs bovins en utilisant un oligomère tannant à base de la résine mélamine-formaldéhyde benzènesulfonique (RMFBS) en présence ou en absence de la résorcine comme agent de réticulation. Pour tester la capacité de pénétration et de rétention, aussi que le potentiel tannant de la résine, on a appliqué des traitements de prétannage, selon les formulations cadre, sur des échantillons de peau gélatine bovine, traitées par un procédé classique. Le traitement à RMFBS appliqué offre la possibilité de tester la capacité du syntan de se lier dans le derme et sa capacité à augmenter la température de rétrécissement de la peau gélatine, sur l'application individuelle, ou en combinaison avec le résorcinol. Les échantillons de peau ainsi traités sont soumis aux analysés physico-chimiques par la spectroscopie FTIR-ATR, la spectroscopie de fluorescence et la microscopie électronique SEM, pour mettre en évidence les changements structurels dans la matrice de collagène et la possibilité de mélanger la résine avec des groupes fonctionnels des protéines de la derme. Les données expérimentales obtenues confirment la capacité de prétannage de l'oligomère RMFBS, avec des performances supérieures pour une offre de 15% RMFBS matière sèche, rapporté à la substance cutanée.

MOTS CLÉS: peau gélatine, prétannage, résine mélamine-formaldéhyde benzènesulfonique, résorcinol, température de rétrécissement.

INTRODUCTION

In recent years, the whole philosophy of the leather processing sector development, especially the production of chemical auxiliaries focused on reducing

INTRODUCERE

În ultimii ani, întreaga filozofie de dezvoltare a sectorului de prelucrare a pieilor, dar mai ales cel al producerii de auxiliari chimici s-a centrat pe reducerea

* *Correspondence to: Melinda PRUNEANU, "Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 71 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: pruneanu_melinda@yahoo.com*

environmental aggression of chemical auxiliaries, due to increasingly severe restrictions regarding environmental pollution.

Melamine-formaldehyde resins (RMF) are condensation compounds of triazine derivatives with aldehydes, possibly altered in order to refine tanning effects. In the leather processing industry, melamine-formaldehyde resins have been reported since 1943, when the application of aqueous dispersions of methylolate melamines was suggested [1]. Oligomer condensates with linear molecules of triazine sulphonated derivatives were tested as individual tanning agents, but also in combination with vegetable tannins or crosslinking agents such as oxazolidine, tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium, finding acceptable effects of pre-tanning and even tanning, but which also present a series of shortcomings, especially related to instability during long-term storage and increased hydrophilicity of the leather [2-14].

This paper studies the use of benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin (RMFBS) as pre-tanning agent of bovine hides in a variable offer, in the presence or absence of resorcinol as crosslinking agent. RMFBS was obtained through a chemical synthesis process, in a melamine : formaldehyde : sodium sulphanilate molar ratio (1:2,5:0,8), without keeping stoichiometry, but with the possibility of changing the molecular weight by varying the procedure elements of synthesis, in particular by controlling the pH and the temperature range. Synthesized RMFBS has a molecular mass polydispersity. Three identified fractions with chemical structures and average gram-molecular weights are listed in Table 1.

RMFBS oligomer compounds have linear structure, which allows them to adopt a particular conformation in aqueous solution, favourable to the diffusion in the dermis microstructure [15-21].

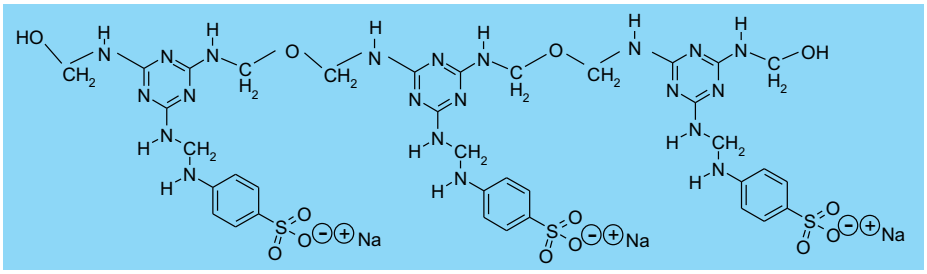
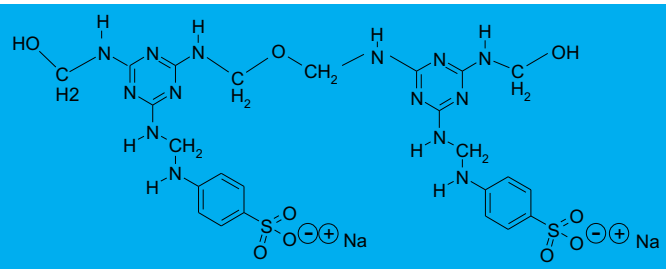
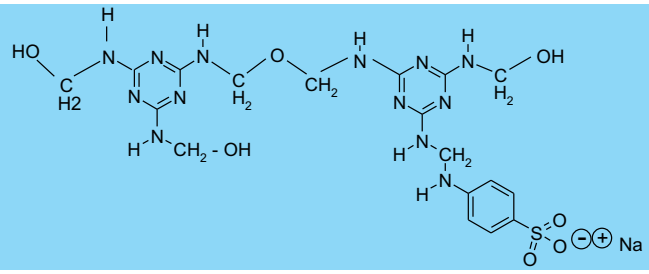
eco-agresivităţii auxiliarilor chimici de prelucrare, datorită restricţiilor din ce în ce mai severe privind poluarea mediului ambiant.

Răşinile melamin-formaldehidice (RMF) sunt compuşi de condensare ai derivaţilor triazinici cu aldehide, eventual modificaţi în vederea nuanţării efectelor tanante. În industria prelucrării pieilor, răşinile melamin-formaldehidice au fost semnalate încă din 1943, când s-a propus aplicarea dispersiilor apoase ale melaminelor metilolate [1]. Condensatele oligomere, cu molecule liniare ale derivaţilor triazinici sulfonaţi au fost testate drept agenţi tananţi individuali, dar şi în asociere cu taninurile vegetale ori cu agenţi de reticulare de tipul oxazolidinei, tetrakis-(hidroximetil) fosfoniu, constatându-se efecte acceptabile de pretăbăcire şi chiar de tăbăcire, dar care prezintă şi o serie de deficienţe legate mai ales de instabilitatea în timp la stocare şi de creşterea hidrofiliei pielii [2-14].

Prezenta lucrare studiază utilizarea răşinii melamin-formaldehidice benzensulfonată (RMFBS) ca agent de pretăbăcire a pieilor de bovine în condiţiile unei oferte variabile, în prezenţa sau în absenţa rezorcinei ca agent de reticulare. RMFBS a fost obţinută printr-un procedeu de sinteză chimică, în condiţiile unui raport molar melamină : formaldehidă : sulfanilat de sodiu (1:2,5:0,8), fără păstrarea stoechiometriei, dar cu posibilitatea modificării masei moleculare prin varierea elementelor de procedură a sintezei, în special prin controlul pH-ului şi al temperaturii de lucru. RMFBS sintetizată prezintă o polidispersitate a masei moleculare. Se identifică trei fracţii cu structurile chimice şi masele molare medii cuprinse în Tabelul 1.

Compuşii oligomeri RMFBS au structura liniară, fapt ce le permite adoptarea unei conformaţii particulare în soluţie apoasă, favorabilă difuziei în microstructura dermei [15-21].

Table 1: Chemical structures of RMFBS fractions
Tabelul 1: Structurile chimice ale fracţiilor RMFBS

No. of fraction *Nr. fracţiei*	Chemical structures of RMFBS fractions *Structurile chimice ale fracţiilor RMFBS*	Gram-molecular weight *Masa molară* Proportion of total RMFBS *Proporţia din total RMFBS*
1		1143 29.67%
2		768 28.28%
3		607 42.08%

EXPERIMENTAL

Materials

- Indigenous cattle skin, category 12 kg, 100% decalcified pelt in section and bated according to a classic recipe in the pilot station of the Department of Chemical Technology of Leather and Leather Replacements Goods, "Gh. Asachi" Technical University, Iasi. The weight of each pelt sample was 1 kg.

- RMFBS synthesized by the research team of the same Department, according to patent application A/00680/28.09.2007 with the following average characteristics and properties: 24 ÷ 27% dry substance, 4 ÷ 6% minerals, about 27% total nitrogen; it has the appearance of a clear, slightly yellowish solution, with

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

- Piele de bovină indigenă, de categorie 12 kg, adusă în fază de piele gelatină decalcificată 100% în secţiune şi sămăluită, după o reţetă clasică în Staţia pilot a Catedrei de Tehnologia chimică a produselor din piele şi înlocuitori, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi. Greutatea fiecărei probe de piele gelatină a fost de 1 kg.

- RMFBS sintetizată în cadrul colectivului de cercetare al aceleaşi catedre, conform cererii de brevet depusă la OSIM-A/00680/28.09.2007, cu următoarele caracteristici şi proprietăţi medii: 24 ÷ 27% substanţă uscată, 4 ÷ 6% substanţe minerale, circa 27% azot total; se prezintă sub forma unei soluţii clare, de nuanţă slab

dynamic viscosities of about 9 cP at 20°C, pH of 10% solution 8.4, 19.32 ÷ 23.32% total soluble matter, insoluble matter 0.68 ÷ 0.72% and residual formaldehyde content of about 0.31 mg/l.

- The following analytical reagents are used: sodium chloride, 80% formic acid, resorcinol, and chemical auxiliaries specific to leather processing, Eskatan GLS (Böhme Company) and Borron SE (TFL Company).

Methods

Assessing the Tanning Power of RMFBS

To assess the tanning effect of RMFBS, two variants of formulations are applied for experimental pre-tanning of pelt samples, in the presence or absence of resorcinol as a crosslinking agent. Pre-tanning operations are conducted in VGI Dose experimental drums equipped with techniques for controlling process parameters. Framework technologies for pre-tanning are presented in Table 2, together with the characteristics acquired by leathers as a result of pre-tanning.

gălbuie, cu vâscozităţi dinamice de circa 9 cP la 20°C, cu pH-ul soluţiei 10% de 8,4, 19,32 ÷ 23,32% solubile totale, substanţe insolubile 0,68 ÷ 0,72% şi conţinut rezidual de formaldehidă de circa 0,31 mg/l.

- Se utilizează reactivi analitici: clorura de sodiu, acidul formic 80%, rezorcina, precum şi auxiliarii chimici specifici prelucrării pieilor Eskatan GLS (firma Böhme) şi Borron SE (firma TFL).

Metode

Evaluarea potenţialului tanant al RMFBS

Pentru evaluarea efectului tanant al RMFBS, se aplică două variante de reţete pentru pretăbăcirea experimentală a eşantioanelor de piele gelatină, în prezenţa sau în absenţa rezorcinei ca agent de reticulare. Operaţiile de pretăbăcire se conduc în butoiul experimental Dose tip VGI, dotat cu tehnici de control al parametrilor tehnologici. Tehnologiile cadru de pretăbăcire sunt prezentate în Tabelul 2, alături de caracteristicile dobândite de către piei în urma pretăbăcirii.

Table 2: Pretanning bovine pelt samples using the benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin in the presence of resorcinol (Variant I) or in the absence of resorcinol (Variant II)
Tabelul 2: Pretăbăcirea eşantioanelor de piele gelatină bovine cu răşina melamin-formaldehidică benzensulfonată în prezenţa rezorcinei (Varianta I) sau în absenţa rezorcinei (Varianta II)

No. *Nr. crt.*	Operation *Operaţia*	Formulation *Receptura*	Process *Procedura*	Comments *Observaţii*
		Shrinkage temperature of pelt 60°C *Temperatura de contracţie a pielii gelatină 60°C*		
1.	Washing – Preheating *Spălare – Preîncălzire*	100% float, 30°C *100% flotă, 30°C*	- stirring for 30 minutes, in the drum; *- agitare 30 minute, la butoi;* - advanced exhaustion of float; *- scurgere avansată a flotei;*	-
2.	Pre-tanning with RMFBS *Pretăbăcire cu RMFBS*	100% float, 40°C *100% flotă, 40°C* 8%, 10%, 12% and 15% RMFBS respectively (dry substance/ dermal substance); *8%, 10%, 12% respectiv 15% RMFBS (substanţă uscată/ substanţă dermică);*	- stirring for 90 minutes; *- agitare 90 minute;*	- float temperature is kept at 30-35°C; *- temperatura flotei se menţine la 30-35°C;* - control of float exhaustion; *- controlul epuizării flotei;* - control of float pH (6.5-6.8); *- controlul pH-ului flotei (6,5-6,8);*
3.	Treatment with resorcinol *Tratament cu rezorcină*	100% float, 40-45°C *100% flotă, 40-45°C* 1% resorcinol (variant I) *1% rezorcină (varianta I)* 0% resorcinol (variant II) *0% rezorcină (varianta II)*	- stirring for 30 minutes; *- agitare 30 minute;*	- float temperature is raised to 45°C *- temperatura flotei se ridică la 45°C* - control of resorcinol penetration in the dermis; *- controlul pătrunderii rezorcinei în dermă;* - control of resorcinol exhaustion; *- controlul epuizării rezorcinei;*

Table 2: Continued
Tabelul 2: Continuare

No. *Nr. crt.*	Operation *Operaţia*	Formulation *Receptura*	Process *Procedura*	Comments *Observaţii*
		Shrinkage temperature of pelt 60°C *Temperatura de contracţie a pielii gelatină 60°C*		
4.	Saline treatment *Tratament salin*	in the same float *în aceeaşi flotă* 5% NaCl	- stirring for 20 minutes *- agitare 20 minute*	-
5.	Fatliquoring in float *Ungere în flotă*	in the same float *în aceeaşi flotă* 5% Eskatan GLS (1:3)	- stirring for 30 minutes *- agitare 30 minute*	- control of fatliquor exhaustion; *- controlul epuizării agentului de ungere;*
6.	Acidification of dermis section *Acidifierea secţiunii dermei*	in the same float *în aceeaşi flotă* 2% dilute formic acid 1:10 *2% acid formic diluat 1:10*	- through slow dosage, in three instalments *- prin dozare lentă, în fir subţire, în trei rate* - stirring for 120 minutes *- agitare 120 minute* - advanced exhaustion of float; *- scurgerea avansată a flotei;*	- control of pH in the dermis section (pH = 3.5-4.0) *- controlul pH-ului în secţiunea dermei (pH = 3,5-4,0)*
7.	Final washing *Spălare finală*	100% float, 30°C *100% flotă, 30°C* 0.1% Borron SE	- stirring for 10 minutes; *- agitare 10 minute;* - float exhaustion; *- scurgere flotă;*	-
8.	Rinsing *Clătire*	- 200% float, at the temperature of the industrial water network *- 200% flotă, la temperatura reţelei de apă industrială*	- stirring for 15 minutes; *- agitare 15 minute;* - leathers are taken out of the float, without its prior exhaustion; *- pieile se scot din flotă, fără scurgerea anterioară a acesteia;*	-
9.	Rest on the fleshing beam *Odihnă pe boc*	-	- leathers are piled on the fleshing beam and covered with polyethylene foil, for 36 hours, in cool rooms; *- pieile se stivuiesc pe boc şi se menţin acoperite cu folie de polietilenă, timp de 36 ore, în incinte răcoroase;*	-
10.	Splitting *Şpăltuire*	-	- done using the splitting machine with band knife *- se execută la maşina de şpăltuit cu cuţit bandă*	-
11.	Shaving *Egalizare*	-	- done using the shaving machine *- se execută la maşina de egalizat*	- shaving thickness 1.2-1.4 mm *- grosimea de egalizare*

Variant I: Leathers with a white-yellowish shade are obtained, tanned leather appearance, increasing the synthethized resin offer leads to increased leather firmness; the degree of penetration in the section, estimated in wet state, about 80%. Shrinkage temperature of pretanned leathers, after removing them from the float: for an offer of 8% = 75°C; for an offer of 10% = 76°C; for an offer of 12% = 78°C; for an offer of 15% = 82°C. Shrinkage temperature of leathers after rest: for an offer of 8% = 76°C; for an offer of 10% = 77°C; for an offer of 12% = 81°C, for an offer of 15% = 84°C.

Varianta I: Se obţin piei cu nuanţă alb-gălbuie, aspect de piele tăbăcită, creşterea ofertei de răşină sintetizată conduce la accentuarea fermităţii pieilor; gradul de pătrundere în secţiune, estimat în stare umedă, circa 80%. Temperatura de contracţie a pieilor pretăbăcite, după scoaterea din flotă: pentru oferta 8% = 75°C; pentru oferta 10% = 76°C; pentru oferta 12% = 78°C; pentru oferta 15% = 82°C. Temperatura de contracţie a pieilor după odihnă: pentru oferta de 8% = 76°C; pentru oferta de 10% = 77°C; pentru oferta de 12% = 81°C, pentru oferta de 15% = 84°C.

Variant II: Leathers with a slightly yellowish shade are obtained, tanned leather appearance, increasing the RMFBS resin offer leads to increased leather firmness; shrinkage temperature of pretanned leathers, after removing them from the float: for an offer of 8% = 64°C; for an offer of 10% = 65°C; for an offer of 12% = 67°C; for an offer of 15% = 70°C. After rest, no increase of shrinkage temperature is found.
Varianta II: Se obţin piei cu nuanţă uşor gălbuie, aspect de piele tăbăcită, creşterea ofertei de răşină RMFBS conduce la accentuarea fermităţii pieilor; temperatura de contracţie a pieilor pretăbăcite, după scoaterea din flotă: pentru oferta 8% = 64°C; pentru oferta 10% = 65°C; pentru oferta 12% = 67°C; pentru oferta 15% = 70°C. După odihnă nu se constată o creştere a temperaturii de contracţie.

Note: at an offer less than 8% of RMFBS (dry substance/dermal substance), the tanning effect of the resin is not noted.
Observaţie: la o ofertă mai mică de 8% de RMFBS (substanţă uscată/substanţă dermică), nu se remarcă efectul tanant al răşinei.

Determining the Shrinkage Temperature of Leathers

Shrinkage temperature of the leather indicates tanning performance and is determined before and after the pre-tanning operation, according to SR EN ISO 5397:1996, using the device for shrinkage temperature determination (Digital Shrinkage Temperature Testers), IG/TG – Giuliani Company, Italy. Shrinkage temperature value is the average of five values.

Physical and Chemical Analysis of Pretanned Leather Samples

Leather samples taken in accordance with SR EN ISO 2418:2003 (Finished leathers. Chemical, physical, mechanical and finish resistance trials. Sampling location.) were prepared for characterization according to SR EN ISO 2419:2006 (Finished leathers. Physical and mechanical trials. Preparation and conditioning of samples.) and SR EN ISO 4044:2002 (Finished leathers. Preparation of samples for chemical analyses).

FTIR-ATR Spectroscopy

FTIR-ATR spectra of treated leathers were recorded using a Digilab/Excalibur FTS 2000 spectrometer, on a Zn Se crystal in the 700-4000 cm^{-1} range, in a total number of 24 scans and a resolution of 4 cm^{-1}.

Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence emissions of leathers pre-tanned with RMFBS were recorded on a Perking Elmer LS 50 B luminescence spectrometer, at a scanning speed of 120 mm/min, every 5 nm, at an excitation length of 300 nm and an emission range of 300-600 nm. Processing the obtained spectra was performed using software from FLWinLab.

Determinarea temperaturii de contracţie a pieilor

Temperatura de contracţie a pielii ne indică performanţa tăbăcirii şi se determină înainte şi după operaţie de pretăbăcire, conform SR EN ISO 5397:1996, la aparatul de determinare a temperaturii de contracţie (Digital Shrinkage Temperature Testers), IG/TG – Firma Giuliani, Italia. Valoarea temperaturii de contracţie reprezintă media a cinci valori.

Analiza fizico-chimică a probelor de piele pretăbăcite

Eşantioanele de piele prelevate conform SR EN ISO 2418:2003 (Piei finite. Încercări chimice, fizice, mecanice şi de rezistenţă a finisajului. Amplasarea eşantionării.) au fost pregătite în vederea caracterizării conform SR EN ISO 2419:2006 (Piei finite. Încercări fizice şi mecanice. Pregătirea şi condiţionarea eşantioanelor.) şi respectiv SR EN ISO 4044:2002 (Piei finite. Pregătirea probei de analizat pentru analize chimice).

Spectroscopia FTIR - ATR

Spectrele FTIR-ATR ale pieilor tratate au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Digilab/Excalibur FTS 2000, pe un cristal de Zn Se, în domeniul 700-4000 cm^{-1}, la un număr de scanări 24 şi o rezoluţie de 4 cm^{-1}.

Spectroscopia de fluorescenţă

Emisiile de fluorescenţă ale pieilor pretăbăcite cu RMFBS s-au înregistrat pe un spectrometru de luminiscenţă Perking Elmer LS 50 B, utilizând viteza de scanare 120 mm/min, din 5 nm în 5 nm, la o lungime de excitaţie de 300 nm şi pe un domeniu de emisie 300-600 nm. Prelucrarea spectrelor obţinute s-a realizat cu ajutorul unui software din familia FLWinLab.

SEM Electron Microscopy

Collagen fiber morphology of the pre-tanned leather dermis was investigated by scanning electron microscopy, SEM, using a Vega 2 Tescan microscope (Czech Republic), and the distribution of diameters was performed with Atlas Tescan image analysis software. In order to examine leather samples, these were dried under vacuum at a temperature of 20°C.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Assessing the Tanning Power of RMFBS

The two variants of pre-tanning treatment applied in variable offers of RMFBS resin, in the presence or absence of cross-linking agent, have undergone the following steps:

- preparation of pelt for pre-tanning;
- completion of the first stage, of facilitating the diffusion of the oligomer compound in the dermis microstructure;
- facilitating the diffusion of potentially tanning species using the customary chemical parameters of leather processing (pH and temperature);
- ensuring the deposit of potentially tanning oligomer species in the dermis microstructure by precipitation in acid medium;
- ensuring the retention of potentially tanning compounds into the dermis, by facilitating the interactions with dermis protein functions.

For each variant of testing the tanning capacity of RMFBS, the growth of hydrothermal stability of treated leather dermis is established by increasing the shrinkage temperature. Treated leathers are subjected to both physical-chemical and organoleptic analysis. There is increase of over 8 ÷ 10°C in the absence of resorcinol, which qualifies the synthetic product as a pre-tanning agent, given that the latter is required to ensure a minimum of 5°C increase in shrinkage temperature. With the increase of RMFBS resin offer, there is an increase of shrinkage temperature, but the hydrothermal stability growth is significant in the presence of resorcinol, ensuring increases of over 25°C (Figure 1).

Microscopia electronică SEM

Morfologia fibrelor colagenice ale dermei pieilor pretăbăcite a fost investigată prin microscopie electronică cu baleiaj, SEM, utilizând un microscop Vega 2 Tescan (Cehia), iar distribuţia diametrelor a fost realizată cu softul pentru analiza imaginilor Atlas Tescan. În vederea examinării, probele de piele au fost uscate sub vid, la temperatura de 20°C.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Evaluarea potenţialului tanant al RMFBS

Cele două variante de tratament de pretăbăcire aplicate în condiţiile unei oferte variabile de răşină RMFBS, în prezenţa ori în absenţa agentului reticulant, au avut în vedere următoarele etape:

- pregătirea pielii gelatină în vederea pretăbăcirii;
- parcurgerea unei prime etape, de favorizare a difuziei compusului oligomer în microstructura dermei;
- favorizarea difuziei speciilor potenţial tanante recurgând la parametrii chimici uzuali la prelucrarea pieilor (pH -ul şi temperatura);
- asigurarea depunerii speciilor potenţial tanante oligomere în microstructura dermei, prin precipitare în mediu acid;
- asigurarea reţinerii compuşilor potenţial tananţi în dermă, prin favorizarea interacţiilor cu funcţiunile proteinelor dermei.

Pentru fiecare variantă de testare a capacităţii tanante a RMFBS se stabileşte sporul de stabilitate hidrotermică a dermei pielii tratate, prin precizarea creşterii temperaturii de contracţie. Pieile tratate se analizează atât fizico-chimic cât şi organoleptic. Se constată creşteri de peste 8 ÷ 10°C, în absenţa rezorcinei, fapt care califică produsul de sinteză drept agent de pretăbăcire, dat fiind faptul că acestuia din urmă i se impune să asigure un spor minim de 5°C a temperaturii de contracţie. Odată cu creşterea ofertei de răşină RMFBS, se observă o creştere a temperaturii de contracţie, dar sporul de stabilitate hidrotermică este semnificativ în prezenţa rezorcinei, asigurând creşteri de peste 25°C (Figura 1).

RMFBS has the ability to increase the shrinkage temperature of the treated leathers and provides enough firmness to the substrate, which allows the execution of splitting and shaving operations without risk, thus avoiding the generation of chrome shavings and a better exploitation of solid waste.

RMFBS are proprietatea de a creşte temperatura de contracţie a pieilor tratate şi conferă suficientă fermitate substratului, ceea ce permite execuţia operaţiilor de şpăltuire şi egalizare fără niciun risc, evitând astfel generarea de fălţuitură cromată şi o mai bună valorificare a deşeurilor solide.

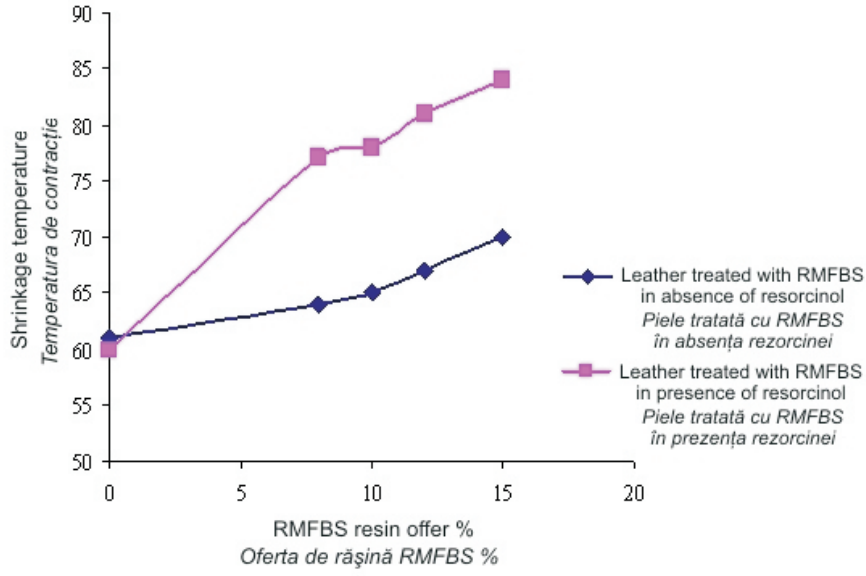


Figure 1. Variation of shrinkage temperature of treated leather samples, depending on the RMFBS resin offer, in the presence or absence of resorcinol
Figura 1. Variaţia temperaturii de contracţie a pieilor tratate în funcţie de oferta de răşină RMFBS, în prezenţa ori în absenţa rezorcinei

The numerical values of characteristics and physical-chemical properties of leather samples processed according to the framework technology are presented in Table 3.

Valorile numerice ale caracteristicilor şi proprietăţilor fizico-chimice ale probelor de piele prelucrate conform tehnologiei cadru sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Values of characteristics and physical-chemical properties of leather samples pretanned using RMFBS in the presence of resorcinol
Tabelul 3: Valorile caracteristicilor şi proprietăţilor fizico-chimice ale probelor de piele pretăbăcite cu RMFBS în prezenţa rezorcinei

No. *Nr. crt.*	Characteristic / Property *Caracteristica / Proprietatea*	UM	Pelt *Pielea gelatină*	Leather pre-tanned with RMFBS *Piele pretăbăcită cu RMFBS* Assessment / Value in relation to leather free of humidity *Evaluarea / Valoarea raportată la piele liberă de umiditate*				Method of determination *Metoda de determinare*
				8%	10%	12%	15%	
1.	Grain appearance *Aspectul feţei*	-	-	fine *fin*	fine *fin*	slight contraction of grain *o uşoară contracţie a feţei*	slight contraction of grain *o uşoară contracţie a feţei*	organoleptic
2.	Touch *Tuşeul*	-	-	fine, warm *fin, cald*	fine, warm *fin, cald*	warm *cald*	warm *cald*	organoleptic
3.	Test bench *Ştandul*	-	-	elastic	semirigid	semirigid	semirigid	organoleptic
4.	Humidity *Umiditatea*	%	77.51	58.40	58.34	58.28	58.14	STAS 8574 / 1992
5.	Mineral substance, in relation to leather free of humidity *Substanţe minerale, raportată la piele liberă de umiditate*	%	2.86	2.08	2.10	2.20	2.23	SR EN ISO 4047 : 2002
6.	Total nitrogen, in relation to leather free of humidity *Azot total, raportată la piele liberă de umiditate*	%	15.54	16.49	16.54	16.57	16.58	SR EN ISO 5397 : 1996
7.	Dermal substance, in relation to leather free of humidity *Substanţă dermică, raportată la piele liberă de umiditate*	%	87.32	92.64	92.92	93.26	93.15	SR EN ISO 5397 : 1996
8.	Dry substance *Substanţă piele uscată*	%	22.49	41.60	41.66	41.72	41.86	STAS 723 / 15 - 76
9.	Shrinkage temperature *Temperatura de contracţie*	°C	60	76	77	81	84	SR EN ISO 5397: 1996

FTIR-ATR Spectroscopy (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer – Attenuated Total Reflectance)

FTIR-ATR spectroscopy is an analytical technique used in recent years in the field of leather processing to study structural changes of the collagen matrix during physical-chemical processing operations [20, 21]. In order to study the interaction of tanning oligomer with the complex structure of collagen matrix of bovine hide dermis, FTIR-ATR spectra are recorded on leather samples treated with RMFBS, and as control the untreated skin is analyzed (pelt).

Spectroscopia FTIR- ATR (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer – Attenuated Total Reflectance)

Spectroscopia FTIR-ATR este o tehnică analitică, utilizată în ultimii ani în domeniul prelucrării pieilor, pentru studiul modificărilor structurale ale matricei colagenice în timpul operaţiilor fizico-chimice de prelucrare [20, 21]. Pentru a studia interacţiunea oligomerului tanant cu structura complexă a matricei colagenice a dermei pieilor bovine, se înregistrează spectrele FTIR-ATR ale probelor de piele tratate cu RMFBS, iar ca probă martor, se analizează pielea netratată (pielea gelatină).

Figure 2 presents FTIR-ATR spectra for untreated skin (B) compared with leather pre-tanned with RMFBS in the presence of resorcinol (A). Spectrum B is a typical spectrum of collagen polypeptide structure, highlighting the absorption bands at 1641 cm^{-1} characteristic of deformation vibrations of the CO bond in the carbonyl group (amide I), and at 1544 cm^{-1} the characteristic vibrations of C–NH bond in the carbonyl group (amide II) are noticed. Absorption bands of COO^- group at 1409 cm^{-1} and those of methylene ($-CH_2-$) and methyl groups ($-CH_3$) at 1485 cm^{-1} are noticed. Absorption bands in the 1090-1020 cm^{-1} range (1066 cm^{-1}) correspond to C-N bonds of primary amino groups of dermis collagen [22].

Spectrum A of Figure 2 shows the presence of RMFBS in the section and structure of collagen matrix of bovine hide dermis. The convolute peak at 1338 cm^{-1} indicates the presence of triazine cycle, the peak at 1099 cm^{-1} corresponds to C-N bond of secondary amine groups, the chain background is present through the peak at 1199 cm^{-1} (secondary amine), and the peak at 1031 cm^{-1} proves the existence of sulphite ion. Absorption bands in the 860-900 cm^{-1} range (854 cm^{-1}) indicates the presence of disubstitute 1.3 aromatic cycle (resorcinol).

The presence of 3319 cm^{-1} peak in the 3570... 3200 cm^{-1} range may be associated with relative humidity of leather samples, these being conditioned at room temperature, but also with the presence of a large number of free methylolic functions or involved in hydrogen bond formation with functional groups of the dermis protein, which proves the tanning potential of the RMFBS product. Those groups provide the oligomer with an increased reactivity in its association with adjuvants of tanning resins such as resorcinol.

În Figura 2 sunt redate spectrele FTIR-ATR ale pielii netratate (B) în comparaţie cu pielea pretăbăcită cu RMFBS în prezenţa rezorcinei (A). Spectrul B este un spectru tipic structurii polipeptidice ale colagenului, în care se evidenţiază benzile de absorbţie de la 1641 cm^{-1} caracteristice vibraţiilor de deformare a legăturii CO din gruparea carbonil (amida I), iar de la 1544 cm^{-1} se observă vibraţiile caracteristice legăturii C–NH din gruparea carbonil (amida II). Se remarcă benzile de absorbţie a grupării COO^- la 1409 cm^{-1}, precum şi a grupărilor metilen ($-CH_2-$) şi metil ($-CH_3$) la 1485 cm^{-1}. Benzile de absorbţie din domeniul 1090 -1020 cm^{-1} (1066 cm^{-1}) corespund legăturilor C-N din grupările aminice primare ale colagenului dermei [22].

Spectrul A din Figura 2 indică prezenţa RMFBS în secţiunea şi în structura matricei colagenice a dermei pieilor bovine. Picul convolut de la 1338 cm^{-1} indică prezenţa ciclului triazinic, picul de la 1099 cm^{-1} corespunde legăturii C-N al grupărilor aminice secundare , fondul catenar este prezent prin picul de la 1199 cm^{-1} (amina secundară), iar picul de la 1031 cm^{-1} dovedeşte existenţa ionului sulfit. Benzile de absorbţie din domeniul 860-900 cm^{-1} (854 cm^{-1}) indică prezenţa ciclului aromatic 1,3 disubstituit (rezorcina).

Prezenţa picului 3319 cm^{-1} din plaja 3570... 3200 cm^{-1} poate fi asociată cu umiditatea relativă a probelor de piele, acestea fiind condiţionate la temperatura camerei, dar şi cu prezenţa unui număr însemnat de funcţiuni metilolice libere sau implicate în formarea legăturilor de hidrogen cu grupele funcţionale ale proteinei dermei, ceea ce de fapt argumentează potenţialul tanant al produsului RMFBS. Respectivele grupări asigură oligomerului o reactivitate mărită în asocierea sa cu adjuvanţi ai răşinilor tanante, cum este rezorcina.

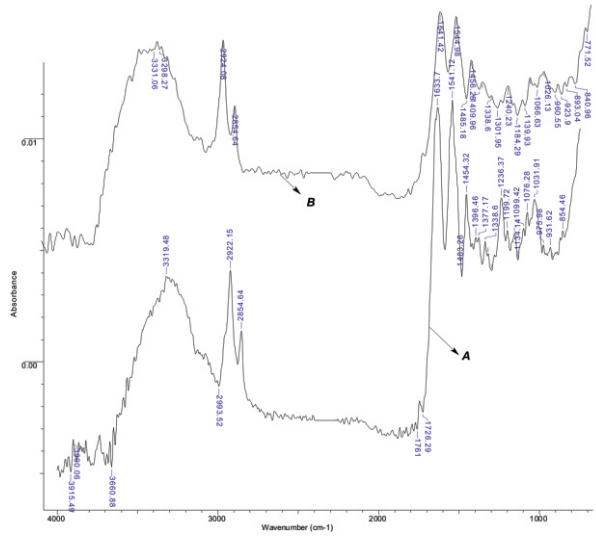


Figure 2. FTIR-ATR spectra of untreated leather (A) and leather treated with RMFBS (B)
Figura 2. Spectrele FTIR-ATR ale pielii netratate (A) şi tratate cu RMFBS (B)

Fluorescence Spectroscopy

Both fluorescence spectra of untreated leather (Figure 3) and those of leather treated with RMFBS, at variable offers of RMFBS and in the presence of resorcinol were recorded (Figure 4).

In the case of leathers, fluorescence spectra are difficult to interpret, because the chemical composition of leather is very varied and complex and collagen and elastin macromolecules, which undergo a series of denaturation processes, are responsible for emission [23-25].

Spectroscopia de fluorescenţă

S-au trasat atât spectrele de fluorescenţă ale pielii netratate (Figura 3), cât şi ale pieilor tratate cu RMFBS, la oferte variabile de RMFBS şi în prezenţa rezorcinei (Figura 4).

În cazul pieilor, spectrele de fluorescenţă sunt greu de interpretat, deoarece compoziţia chimică a pieilor este foarte variată şi complexă, iar responsabile pentru emisie sunt macromoleculele colagenului, respectiv ale elastinei, care suferă pe parcursul prelucrării o serie procese de denaturare [23-25].

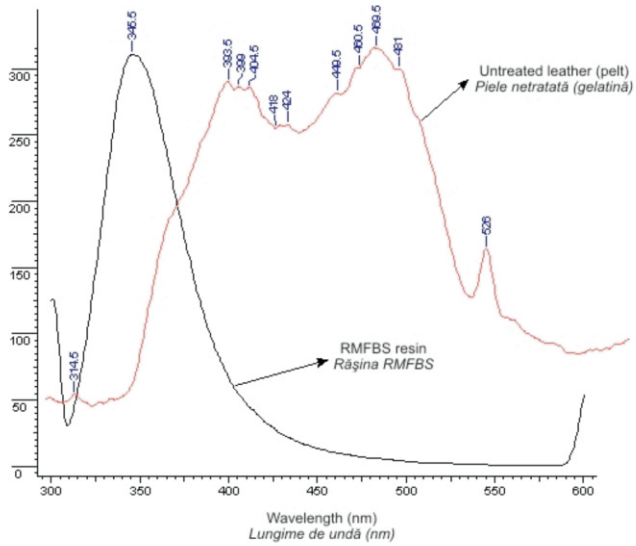


Figure 3. Fluorescence spectra recorded independently for the two partners (untreated leather and RMFBS)
Figura 3. Spectrele de fluorescenţă înregistrate independent pentru cei doi parteneri (pielea netratată şi RMFBS)

Spectra were recorded in order to elucidate the mechanism of interaction between the two partners, RMFBS and leather, during the pre-tanning operation. Fluorescence spectra of untreated leather (Figure 3) indicate three emission wavelengths at an excitation length of 300 nm, around 400 nm, 469 nm, and 526 nm respectively. Following leather pretanning with RMFBS, the appearance of fluorescence spectra changes, a new peak occurs, at an emission wavelength of 370 nm (Figure 4) and at 485 nm with the highest intensity at an offer of 15% RMFBS in relation to dry substance.

Spectrele s-au trasat în vederea elucidării mecanismului de interacţiune dintre cei doi parteneri, dintre RMFBS şi piele în timpul operaţiei de pretăbăcire. Spectrul de fluorescenţă al pielii netratate (Figura 3) indică la o lungime de excitaţie de 300 nm, trei lungimi de emisie, în jur de 400 nm, 469 nm respectiv 526 nm. În urma pretăbăcirii pieilor cu RMFBS alura spectrelor de fluorescenţă se modifică, apare un nou pic, la o lungime de undă de emisie de 370 nm (Figura 4), şi la 485 nm cu intensitatea cea mai mare la o ofertă de 15% RMFBS raportată la substanţă piele uscată.

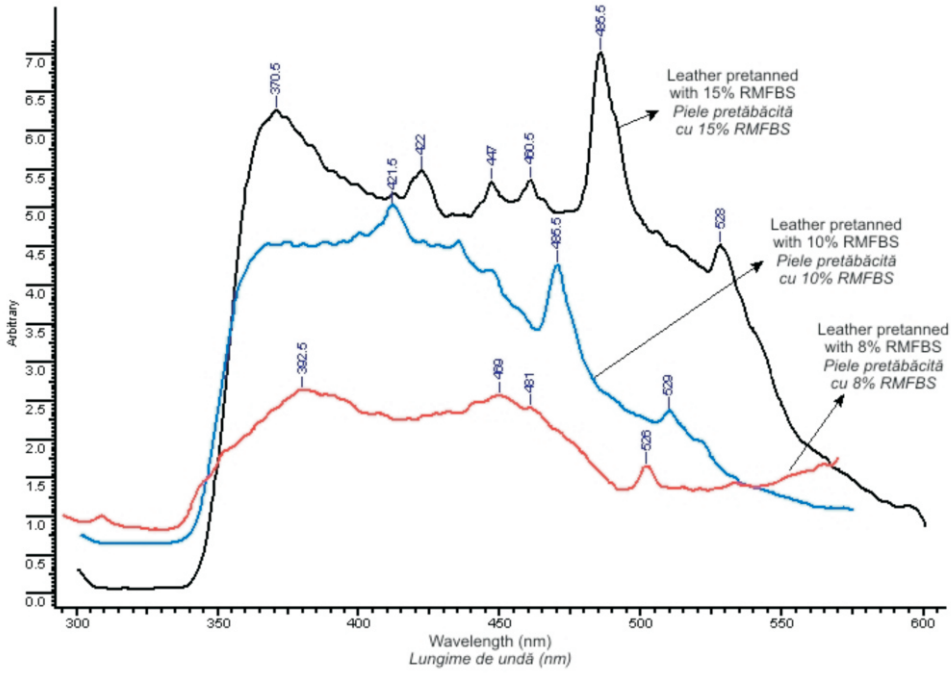


Figure 4. Fluorescence spectra recorded for leather samples pretanned with variable offer of RMFBS
Figura 4. Spectrele de fluorescenţă înregistrate pentru probele de piele pretăbăcite cu ofertă variabilă de RMFBS

SEM Electron Microscopy

SEM images of the surface and the whole area of the untreated leather sample (pelt) are presented in Figures 5a and 5b. The topographical appearance of both the examined area and section indicates a compact and dense fibrillary structure, due to drying of leather samples for examination by scanning electron microscopy. The two morpho-histological layers of the bovine leather dermis, the papillary and reticular layer, are highlighted.

Microscopia electronică SEM

Imaginile SEM de suprafaţă şi de ansamblu ale probei de piele netratate (piele gelatină) sunt prezentate în Figurile 5a şi 5b. Atât aspectul topografic al suprafeţei examinate, cât şi al secţiunii ne indică o structură fibrilară compactă şi densă, fapt datorat uscării probelor de piele în vederea examinării prin microscopie electronică cu baleiaj. Se evidenţiază cele două straturi morfo-histologice ale dermei pielor bovine, stratul papilar şi cel reticular.

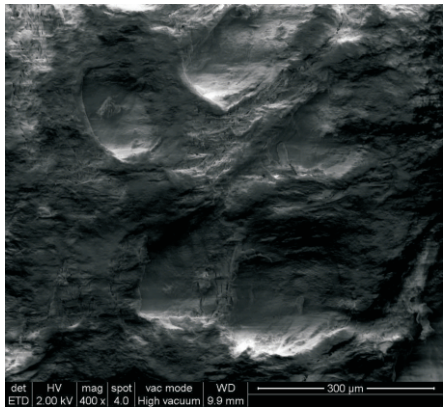


Figure 5a. Image of untreated leather surface
Figura 5a. Imaginea de suprafaţă a pielii netratate

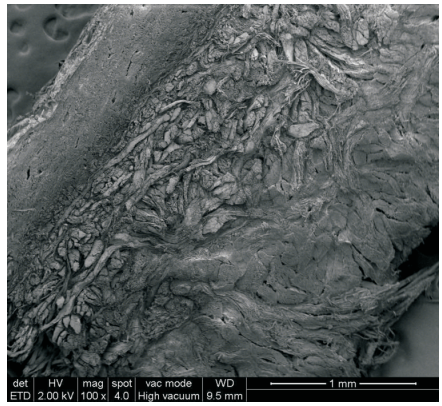


Figure 5b. Image of untreated leather section
Figura 5b. Imaginea secţiunii pielii netratate

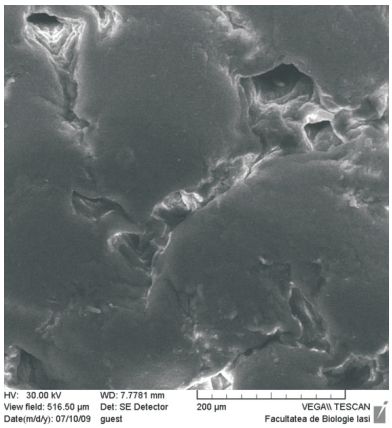


Figure 6a. Image of the surface of leather treated with 8% RMFBS
Figura 6a. Imaginea de suprafaţă a pielii tratate cu 8% RMFBS

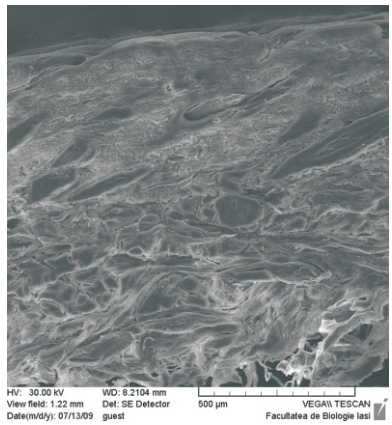


Figure 6b. Image of the section of leather treated with 8% RMFBS
Figura 6b. Imaginea secţiunii pielii tratate cu 8% RMFBS

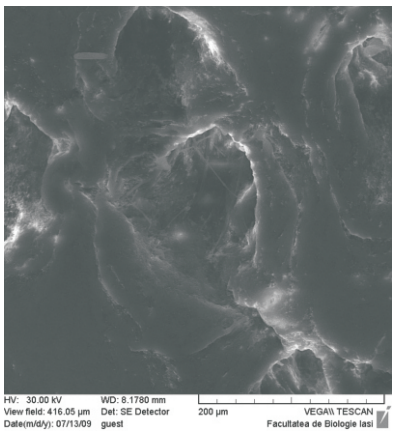


Figure 7a. Image of the surface of leather pretanned with 10% RMFBS
Figura 7a. Imaginea de suprafaţă a pielii pretăbăcite cu 10% RMFBS

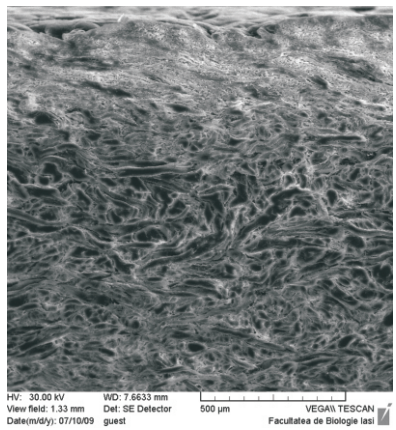


Figure 7b. Image of the section of leather pretanned with 10% RMFBS
Figura 7b. Imaginea secţiunii pielii pretăbăcite cu 10% RMFBS

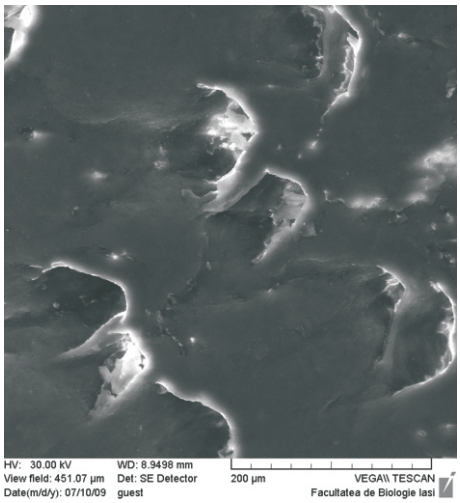


Figure 8a. Image of the surface of leather pretanned with 15% RMFBS
Figura 8a. Imaginea de suprafaţă a pielii pretăbăcite cu 15% RMFBS

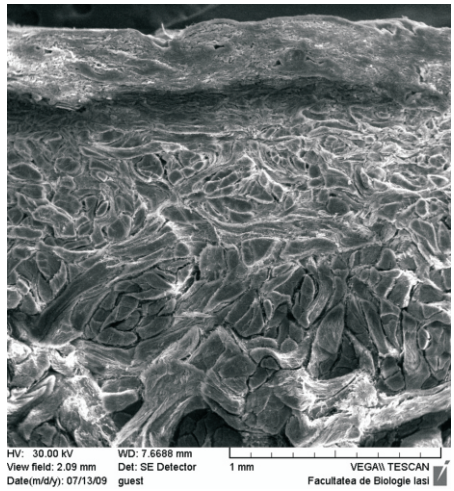


Figure 8b. Image of the section of leather pretanned with 15% RMFBS
Figura 8b. Imaginea secţiunii pielii pretăbăcite cu 15% RMFBS

Images of surface and section of pre-tanned leather samples in the presence of resorcinol with an offer of 8% RMFBS are shown in Figures 6a and 6b. There is a slight modification of leather grain, by outlining the pores corresponding to hair follicles. Also, there is an uneven diffusion of RMFBS in the dermis section of treated leather.

Analyzing images 7a, 7b, 8a and 8b it is noted that, with the increase of RMFBS offer, the grain undergoes significant changes; the pores of hair follicles are individualized. Regarding the capacity of the resin to combine with leather, at an offer of 10% RMFBS, there is a modification of collagen fiber weaving, the dermis becomes less compact, more relaxed. At an offer of 15% RMFBS (Figure 8b) a good diffusion is noted in leather section and structure; collagen fibers are enveloped by RMFBS, a phenomenon caused by the precipitation of resin at a pH of the aqueous environment below 4.0 and by the formation of numerous hydrogen bonds, which explains the highest increase of shrinkage temperature recorded.

Imaginile suprafeţei şi al secţiunii probelor de piele pretăbăcite în prezenţa rezorcinei cu o ofertă de 8% RMFBS sunt redate în Figurile 6a şi 6b. Se observă o uşoară modificare a grenului feţei pieilor, prin conturarea porilor corespunzători foliculilor piloşi. De asemenea se constată o difuzie neuniformă a RMFBS în secţiunea dermei pieilor tratate.

Analizând imaginile 7a, 7b, 8a şi 8b se remarcă faptul că, odată cu creşterea ofertei de RMFBS grenul feţei suferă modificări semnificative, porii foliculilor piloşi se individualizează. Legat de capacitatea de combinare a răşinii cu pielea, la o ofertă de 10% RMFBS, se observă o modificare a modului de împletire al fibrelor colagenice, derma devenind mai puţin compactă, mai relaxată. La o ofertă de 15% RMFBS (Figura 8b) se remarcă o bună difuzie a RMFBS în secţiunea şi structura pielii, fibrele de colagen sunt învăluite de RMFBS, fenomen cauzat de precipitarea răşinii la un pH al mediului apos sub 4,0 şi formării numeroaselor legături de hidrogen, ceea ce explică de fapt şi sporul cel mai ridicat al temperaturii de contracţie înregistrate.

CONCLUSIONS

RMFBS is a pre-tanning agent for leather, as it has the ability to increase the shrinkage temperature of treated pelts. An offer of 15% RMFBS dry substance in

CONCLUZII

RMFBS este un agent de pretăbăcire a pieilor, deoarece are proprietatea de a creşte temperatura de contracţie a pieilor gelatină tratate. O ofertă de 15%

relation to dermal substance, in the presence of resorcinol as crosslinking agent, leads to a shrinkage temperature of 84°C and skins with higher physical, chemical and mechanical values are obtained. The mechanism of pre-tanning hides with RMFBS can be attributed to the ability of resin to spread evenly in the leather section, to envelop the collagen fibers and to fill the interfibrillar gaps, due to the linear structure of the oligomeric construction. By means of the numerous free methylolic groups, RMFBS forms multiple hydrogen bonds with the functional groups of dermis proteins, which actually proves the tanning potential of the RMFBS product.

Compared with classic tanning agents, RMFBS induces those structural and dimensional stabilization features of leather dermis that are necessary in order for leather to undergo splitting and shaving operations without any problems, thus avoiding the generation of chrome shavings and a better exploitation of solid wastes.

RMFBS substanţă uscată raportată la substanţa dermică, în prezenţa rezorcinei ca agent de reticulare, conduce la o temperatură de contracţie a pieilor de 84°C şi se obţin piei cu valori superioare ale indicilor fizico-chimici şi mecanici. Mecanismul pretăbăcirii pieilor cu RMFBS poate fi pus pe seama abilităţii răşinii de a difuza uniform în secţiunea pieilor, de a învălui fibrele de colagen şi de a umple spaţiile interfibrilare, fapt datorat structurii liniare a edificiului oligomer. RMFBS prin numeroasele grupări metilolice libere formează multiple legături de hidrogen cu grupele funcţionale ale proteinelor dermei, ceea ce de fapt argumentează potenţialul tanant al produsului RMFBS.

În comparaţie cu agenţii tananţi propriu-zişi, RMFBS induce acele caracteristici de stabilizare structurală şi dimensională a dermei pieilor, necesare pentru ca aceasta să parcurgă fără probleme operaţiile de şpăltuire şi egalizare, evitând astfel generarea de fălţuitură cromată şi o mai bună valorificare a deşeurilor solide.

REFERENCES

1. Dawson, W.O, US Patent No. 2316741, **1943**.
2. Covington, A.D., Song, M., New, High Stability, Synthetic Organic Tannage, IULTCS Congress Proceedings, London, **1997**, 565-570.
3. Windus. W., Happich. W.F., A New Tannage: TetraKis(Hydroxymethyl)Phosphonium Chloride-Resorcinol, IULTCS Congress Proceedings, Haag Scheveningen, **1963**, 32-50.
4. D'Aquino, A., D'Elia, G., Naviglio, B., Seggiani, M., Tomaselli, M., Vitolo, S., Synthetic Organic Tannage based on Melamine Resin and THPS: Development of a Semi-industrial Scale Process for High-quality Bovine Upper Leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2003**, 87, 5, 189-197.
5. Covington, A.D. Theory and Mechanism of Tanning – Present Thinking and Future Implications for Industry, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2001**, 85, 1, 24-34.
6. El-Sayed, N.H., El-Shahath Nashy, H.A., Synthesis and Application of Urea Paraformaldehyde Polymer as a Tanning Agent, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2002**, 86, 6, 240-247.
7. El-Shahat Nashy, N.H., Influence of a Synthesized Condensed Polymer as a Pre and Retanning Agent on the Properties of Buffalo Leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2003**, 87, 2, 189-197.
8. George, B., Pizzi, A., Simon, C., Triboulot, M.C., Leather Light Stability/Tannins Antioxidant Characteristics for Leather Made with Vegetable Tannins/MUF Resins, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2004**, 99, 1, 1-11.
9. Venkataboopathy, K., Prabhu, R., Meenakshi, S., Sundara Rao, V.S., Preparation and Characterisation of Synthetic Tannins Based on Phenol-dimethylurea Resin, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2001**, 85, 5, 175-177.
10. Xiaoqing, Z., Do, M.D., Plasticization and Crosslinking Effects of Acetone-formaldehyde and Tannin Resins on Wheat Protein-based Natural Polymers, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, 10, 1180-1189.
11. Maier, S.S., Pruneanu, M., Maier, V., Deselnicu, V., Protocol for the Determination of the Tanning Ability of a Melamine-Formaldehyde Syntan, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2007**, tome LIII (LVII), cluster 5, vol. II, 341-349.

12. Pruneanu, M., Maier, V., Maier, S.S., Bucişcanu, I., The Obtaining and Use of a Melamine-formaldehyde Resin as Tanning Material, microCAD 2008 International Scientific Conference, Section D: Materials Science and Technology, **2008**, Miskolc, Hungary, 89-95.
13. Deselnicu, V., Arca, E., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., Alternate Process for Tanning Leather, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4.
14. Deselnicu, V., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., Change through Innovation, Part I: Changing of Leathers' Tanning System, Proceedings of The 3rd International Conference in Management of Technological Change, **2003**, 1, 191-198, Chania, Greece.
15. Maier, V., Maier, S.S., Pruneanu, M., Badea, N., Synthesis Optimization of a Benzene Sulfonate Melamine-formaldehyde Tanning Oligomer, 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems – ICAMS **2008**, Bucharest, Romania, 271-276.
16. Maier, V., Maier, S.S., Pruneanu, M., Deselnicu, V., Synthesis Control of the Polycondensation of Melamine-formaldehyde Syntans, by the EVOP Technique, 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems – ICAMS **2008**, Bucharest, Romania, 265-270.
17. Maier, S.S., Deselnicu, V., Maier, V., Pruneanu, M., Patent application submitted to OSIM-A/00680/**28.09.2007**, Oligomer Melamine-formaldehyde Syntan, with Linear Structure, for Wet-white Pretanning of Leathers (in Romanian).
18. Maier, S.S., Pruneanu, M., Maier, V., Evolutionary Operation Preliminaries for the Synthesis of a Polycondensation Resin, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2009**, tome LV (LIX), 53-60.
19. Pruneanu, M., Maier, S.S., Maier, V., Optimal Synthesis Parameters in the Obtaining of an Oligomeric Resin Syntan, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2009**, tome LV (LIX), 61-68.
20. Bajza, Ž., Posarić, J., Sugnetić, N., Application of FT-INFRARED Spectroscopy to the Study of Structural Changes of Leather during Tannery Processing, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1997**, 81, 6, 219-223.
21. Cuq, N.H., Palevody, C., Delmas, M., Fundamental Study of Cross-linking of Collagen with Chrome Tanning Agents in Traditional and Cr.A.B. Processes, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1999**, 83, 233-238.
22. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**, 10815-10837.
23. Shen, C., Mnon, R., Das, D., Bansal, N., Nahar, N., Guduru, N., Jaegle, S., Peckham, J., Reshetnyak, Y.K., The Protein Fluorescence and Structural Toolkit. Database and Programs for the Analysis of Protein Fluorescence and Structural data, *Proteins*, **2008**, 71, 4, 1744-1754.
24. Ioniţă, I., Dragne, A.M., Gaidău, C., Dragomir, T., Collagen Fluorescence Measurements on Nanosilver Treated Leather, *Romanian Rep. Phys.*, **2010**, 62, 3, 634-643.
25. Giurgincă, M., Badea, N., Miu, L., Meghea, A., Spectral Technics for Identifying Tanning Agents in the Heritage Leather Items, *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, 58, 9, 923-928.

DESIGNING AND CREATING A SUPPORT INFRASTRUCTURE FOR QUICK AND SEMI-CUSTOMIZED FOOTWEAR MANUFACTURING

PROIECTAREA ŞI ELABORAREA UNEI INFRASTRUCTURI DE SUSŢINERE PENTRU REALIZAREA RAPIDĂ ŞI SEMI-PARTICULARIZATĂ A ÎNCĂLŢĂMINTEI

Ana Maria VASILESCU[1*], Constantin PETRESCU[2], Cristinel MOVILA[2]

[1]INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, email: icpi@icpi.ro

[2]SC "Rialto Prod" SRL, Bucharest, email: contact@rialto.ro

DESIGNING AND CREATING A SUPPORT INFRASTRUCTURE FOR QUICK AND SEMI-CUSTOMIZED FOOTWEAR MANUFACTURING

ABSTRACT. The proposed research has focused on optimizing the tools of the organization system, taking into consideration the fact that suppliers of components, equipment and the main features of shoe companies are located in various places in the country or abroad. To their support, a software system supporting the flow of information across the GLA (supply group management) supply chain was designed and developed. The aim is to reduce the design-industrialization cycle so that the footwear industry would be competitive in the market, facilitating the creation of leading fashion models, as a result of the electronic exchange of information in the footwear sector. Also, defining the architecture and functions of the SIFAST software platform allows semi-customization of shoes for EU beneficiaries and efficient data exchange throughout the supply chain to satisfy delivery time requirements. The technology used in the logistics of the entire footwear-making process follows the manufacturing process step-by-step. By means of a simple and friendly interface it helps customers choose the footwear design process, the real manufacturing flow of this type of product and the necessary raw materials. Each raw material is selected from a complex database according to the features requested by the customer.

KEY WORDS: footwear, semi-products, supplies, database.

PROIECTAREA ŞI ELABORAREA UNEI INFRASTRUCTURI DE SUSŢINERE PENTRU REALIZAREA RAPIDĂ ŞI SEMI-PARTICULARIZATĂ A ÎNCĂLŢĂMINTEI

REZUMAT. Cercetarea propusă s-a concentrat pe optimizarea instrumentelor sistemului de organizare, luând în consideraţie faptul că furnizorii de componente, echipamente şi principalele funcţii ale companiilor de încălţăminte sunt răspândite în diferite puncte din ţară sau străinătate. În sprijinul acestora, s-a proiectat şi elaborat un sistem soft de susţinere a fluxului de informaţii pe întregul lanţ de aprovizionare GLA (gestionarea lotului de aprovizionare). Scopul este de a reduce durata ciclului de concepţie-industrializare pentru ca industria de încălţăminte să fie competitivă pe piaţă, să realizeze modele în linia modei, de vârf, ca urmare a schimbului electronic de informaţii din sectorul de încălţăminte. De asemenea, definirea arhitecturii şi funcţiilor platformei de software SIFAST permite beneficiarilor din UE semi-particularizarea încălţămintei şi un schimb eficient de date în tot lanţul de aprovizionare care să satisfacă cerinţele privind timpul de livrare. Tehnologia care este utilizată la logistica întregului proces de realizare a încălţămintei urmăreşte pas cu pas procesul de fabricaţie. Printr-o interfaţă simplă şi prietenoasă ajută clienţii să aleagă procesul de proiectare a încălţămintei, fluxul real de fabricaţie a acestui tip de produs, precum şi materialele prime necesare. Fiecare materie primă este selectată dintr-o bază de date complexă în funcţie de caracteristicile dorite de client.

CUVINTE CHEIE: încălţăminte, semifabricate, aprovizionare, bază de date.

LA CONCEPTION ET LA CRÉATION D'UNE INFRASTRUCTURE DE SOUTIEN POUR LA FABRICATION RAPIDE DES CHAUSSURES SEMI-PERSONNALISÉES

RÉSUMÉ. La recherche proposée a mis l'accent sur l'optimisation des outils du système d'organisation, en tenant compte du fait que les fournisseurs de composants, de matériels et les principales caractéristiques des entreprises de chaussures sont dispersés en divers endroits dans le pays ou à l'étranger. À l'appui de ceux-ci, on a conçu et développé un système logiciel supportant la circulation de l'information à travers la chaîne d'approvisionnement GLA (gestion des groupes d'approvisionnement). L'objectif est de réduire le cycle de conception-industrialisation pour que le secteur de la chaussure soit compétitif dans le marché, pour réaliser des modèles en ligne de mode, dû à l'échange d'informations électroniques du secteur de la chaussure. En outre, définir l'architecture et les fonctions de la plateforme logiciel SIFAST permet aux bénéficiaires de l'UE la semi-personnalisation des chaussures et un échange efficace des données tout au long de la chaîne d'approvisionnement pour répondre aux exigences des délais de livraison. La technologie utilisée dans la logistique du processus entier suit la fabrication de chaussures étape par étape. Grâce à une interface simple et conviviale les clients peuvent choisir le processus de conception des chaussures, le flux réel de fabrication de ce type de produits et les matières premières nécessaires. Chaque matière première est sélectionnée à partir d'une base de données complexe selon les caractéristiques souhaitées par le client.

MOTS CLÉS: chaussure, semi-produits, approvisionnement, base de données.

** Correspondence to: Ana Maria VASILESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, email: icpi@icpi.ro*

INTRODUCTION

The footwear industry has to constantly deliver new models that combine fashion features, technical and functional design while reducing the time needed for design-industrialization.

To achieve this objective, it is necessary to optimize the tools of the organization system, taking into consideration the fact that suppliers of footwear components are located in different countries.

The footwear industry has to maintain its competitiveness in the Romanian market. In this sector, customers are expecting new models that combine fashion and technical features with an acceleration of changes and an adaptation to their preferences. In this respect, footwear manufacturers have to double the number of models they are about to propose and to produce the shoes shortly before delivery. The functions of marketing, design and production are fragmented in various places. For a better exchange of information, we plan to offer new tools to improve organization which will allow "on time" delivery by reducing the industrialization stages [1, 2].

Also, exchange of electronic information in the sector, consisting mainly of SMEs, is missing. Designing an infrastructure to support the entire supply chain also aims at a support initiative to introduce electronic information exchange in this sector, by means of a supportive infrastructure that is intuitive, easy to use and is able to provide tangible benefits for all agents included in the chain.

Given the current situation in the footwear industry, the SIFAST methodology approach is justified for many reasons:

- uncertain change in the relationship between manufacturer and trader, in terms of negotiating the transition from large batches of the same model to small and diverse batches, which implies the possibility of quick execution of required exchanges;

- increasing the flexibility and the possibility of creating semi-customized models, faster than at present;

- the time of product delivery to the market is the key element to the competitiveness of European industry, which is based on quality, adaptation to customer needs, and responding in due time;

- reducing the design-industrialization cycle for modern footwear.

INTRODUCERE

Industria de încălţăminte trebuie să livreze în permanenţă modele noi care să combine caracteristicile de modă, tehnice şi funcţionale cu reducerea timpului necesar pentru concepţie-industrializare.

Pentru realizarea obiectivului este necesară optimizarea instrumentelor sistemului de organizare, luând în consideraţie faptul că furnizorii de componente de încălţăminte sunt răspândite în diferite ţări.

Industria de încălţăminte trebuie să-şi menţină competitivitatea pe piaţa românească. În acest segment, clienţii aşteaptă noi modele care să combine caracteristicile de modă şi tehnice cu o accelerare a modificărilor şi a adaptării la preferinţele acestora. În acest sens, producătorii de încălţăminte trebuie să dubleze numărul de modele pe care urmează să le propună şi să producă încălţămintea într-un timp scurt înainte de livrare. Funcţiile de comercializare, concepţie şi producţie sunt fragmentate în diferite locuri. Pentru un schimb de informaţii mai eficient, ne-am propus să oferim noi instrumente pentru îmbunătăţirea organizării care să permită livrarea „la timp" prin scurtarea etapelor de industrializare [1, 2].

De asemenea, lipseşte schimbul de informaţii electronice în sector, care este format în principal din IMM-uri. Proiectarea unei infrastructuri de susţinere a întregului lanţ de aprovizionare are ca scop şi o iniţiativă de ajutor pentru introducerea schimbului de informaţii electronice în acest sector, printr-o infrastructură de susţinere care să fie intuitivă, uşor de utilizat şi să prezinte avantaje tangibile pentru toţi agenţii incluşi în lanţ.

Pentru actuala situaţie din industria de încălţăminte, abordarea metodologiei SIFAST se justifică din foarte multe motive:

- incerta modificare a relaţiilor între producător şi comerciant, în sensul trecerii de la negocierea unor loturi foarte mari din acelaşi model, spre loturi mici şi diversificate, ceea ce presupune posibilitatea executării rapide a schimburilor necesare;

- creşterea flexibilităţii şi posibilităţii creării de modele semi-particularizate, mai rapid decât în prezent;

- timpul către piaţă este elementul cheie pentru competitivitatea industriei europene, care se bazează pe calitate, adaptare la nevoile, necesităţile clienţilor şi răspunsul la timp;

- reducerea ciclului de concepţie-industrializare pentru încălţămintea cea mai modernă.

Therefore, the main objective of the supply group management system (GLA) is to support the flow of information across the entire supply chain.

DESIGNING THE SUPPLY SYSTEM (GLA)

Main Characteristics of GLA

The main characteristics of GLA module (supply group management) are the following:

1. Inputs data into the system;
2. Signals launches and supplies:
   Red = ongoing acquisition,
   Yellow = pending,
   Green = launched;
3. Splits the necessary group into necessary sub-groups depending on the launch time;
4. Creates stockpiles through buffer stocks (necessary for later launches);
5. Generates a list of objects which make up the necessary subgroup at a given time;
6. Turns each list in the sub-group in a series of orders launched to suppliers;
7. Manages order requests and monitors deliveries;
8. Presents periodical reports regarding the situation of supplies necessary for launches;
9. Allows manual corrections to components necessary for the supply sub-group in the case of "stock hunters".

Diagram of the GLA Module

The diagram of the GLA module, the diagram of N-level products that enter the system, as well as the structure of footwear comprising the component materials of the shoe were elaborated [3-6].

Deci obiectivul principal al sistemului de gestionare a lotului de aprovizionare (GLA) este de susţinere a fluxului de informaţii pe întregul lanţ de aprovizionare.

PROIECTAREA SISTEMULUI DE APROVIZIONARE (GLA)

Caracteristici principale ale GLA

Principalele caracteristici ale modulului GLA (gestionarea lotului de aprovizionare) sunt următoarele:

1. Introduce datele în sistem;
2. Semaforizează lansările, aprovizionarea:
   Roşu = în curs de achiziţie,
   Galben = în curs de aşteptare,
   Verde = lansare făcută;
3. Împarte lotul necesar pe subloturi necesare în funcţie de timpul lansării;
4. Creează rezerve de siguranţă prin stocuri tampon (necesare mai târziu şi pentru alte lansări);
5. Generează lista de obiecte ce formează sublotul necesar la un anumit moment de timp;
6. Transformă fiecare listă din sublot într-o serie de comenzi lansate către furnizori;
7. Gestionează ofertele pentru comenzi şi urmăreşte livrările;
8. Prezintă rapoarte periodice despre situaţia aprovizionărilor necesare lansărilor;
9. Permite corecţii manuale la componente necesare sublotului de aprovizionare necesar în cazul „vânătorilor de stocuri".

Schema modulului GLA

S-a stabilit schema modulului GLA, schema produselor de nivel N ce intră în sistem, precum şi structura încălţămintei ce cuprinde materialele componente ale încălţămintei [3-6].

$$\text{Launch for company K, N-level products} = N_1^k P_1^k T_1^k + N_2^k P_2^k T_2^k + \ldots\ldots\ldots N_n^k P_n^k T_n^k \quad (1)$$

Lansare pentru compania K, produse de nivel N $= N_1^k P_1^k T_1^k + N_2^k P_2^k T_2^k + \ldots\ldots\ldots N_n^k P_n^k T_n^k$

where: P_n^k = the product of company k (from 1 to n); N_1^k = number of products launched in session T_n; T_n^k = product launch time.

unde: P_n^k = este produsul companiei k (de la 1 la n); N_1^k = numărul de produse ce se lansează în sesiunea T_n; T_n^k = momentul de timp al lansării produsului.

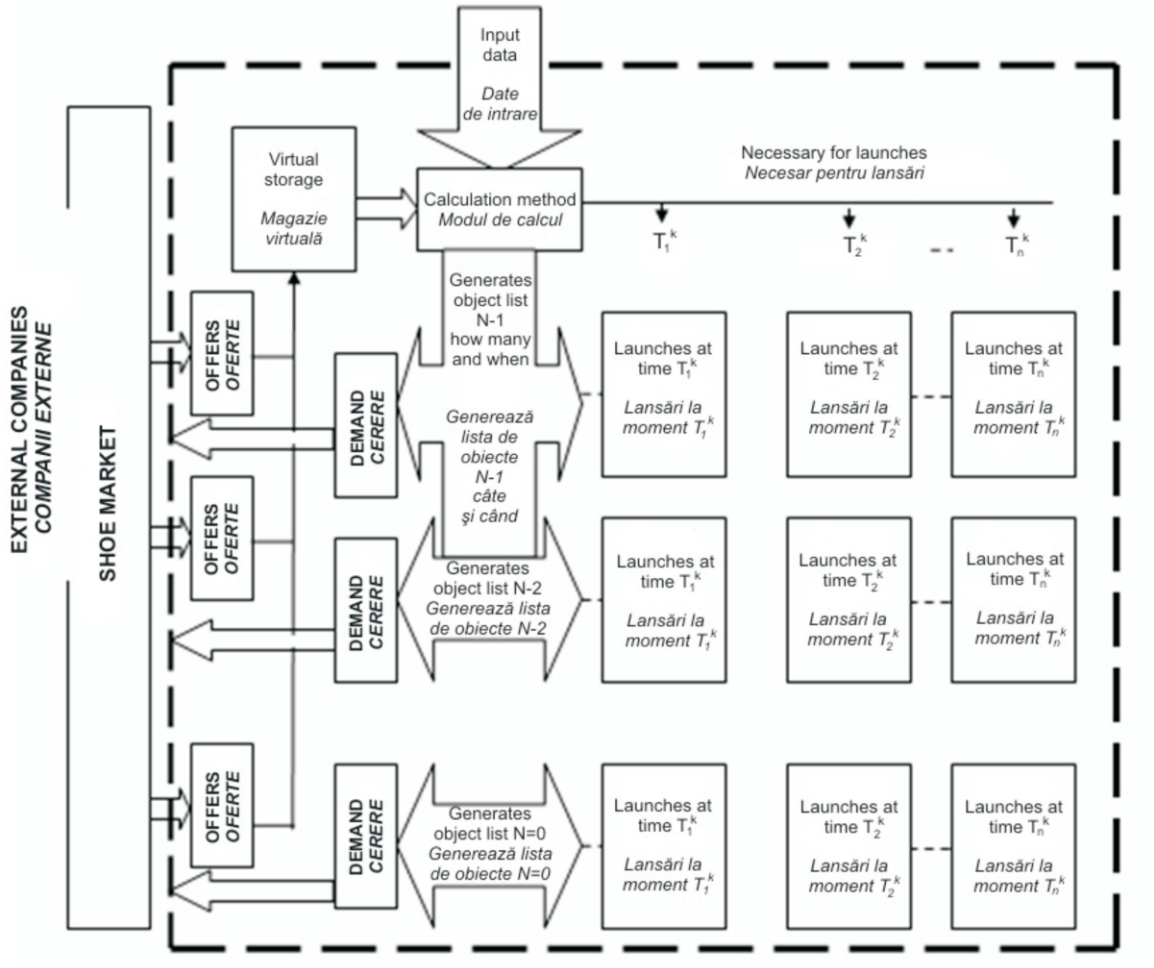


Figure 1. Diagram of GLA module
Figura 1. Schema modulului GLA

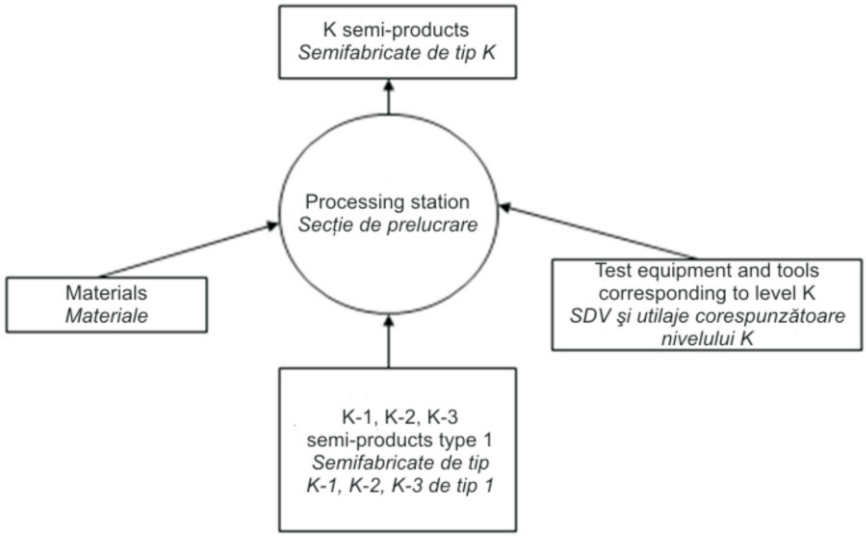


Figure 2. Semi-product development
Figura 2. Realizare semifabricate

In Figure 2 we have:

- materials which are generally k=1 and the basic ones = raw material k=0;
- k semi-product; k=(0,n).

În Figura 2 avem:

- materialele care sunt în general k=1 şi cele la bază = materie primă k=0;
- semifabricatul de tip k; k=(0,n).

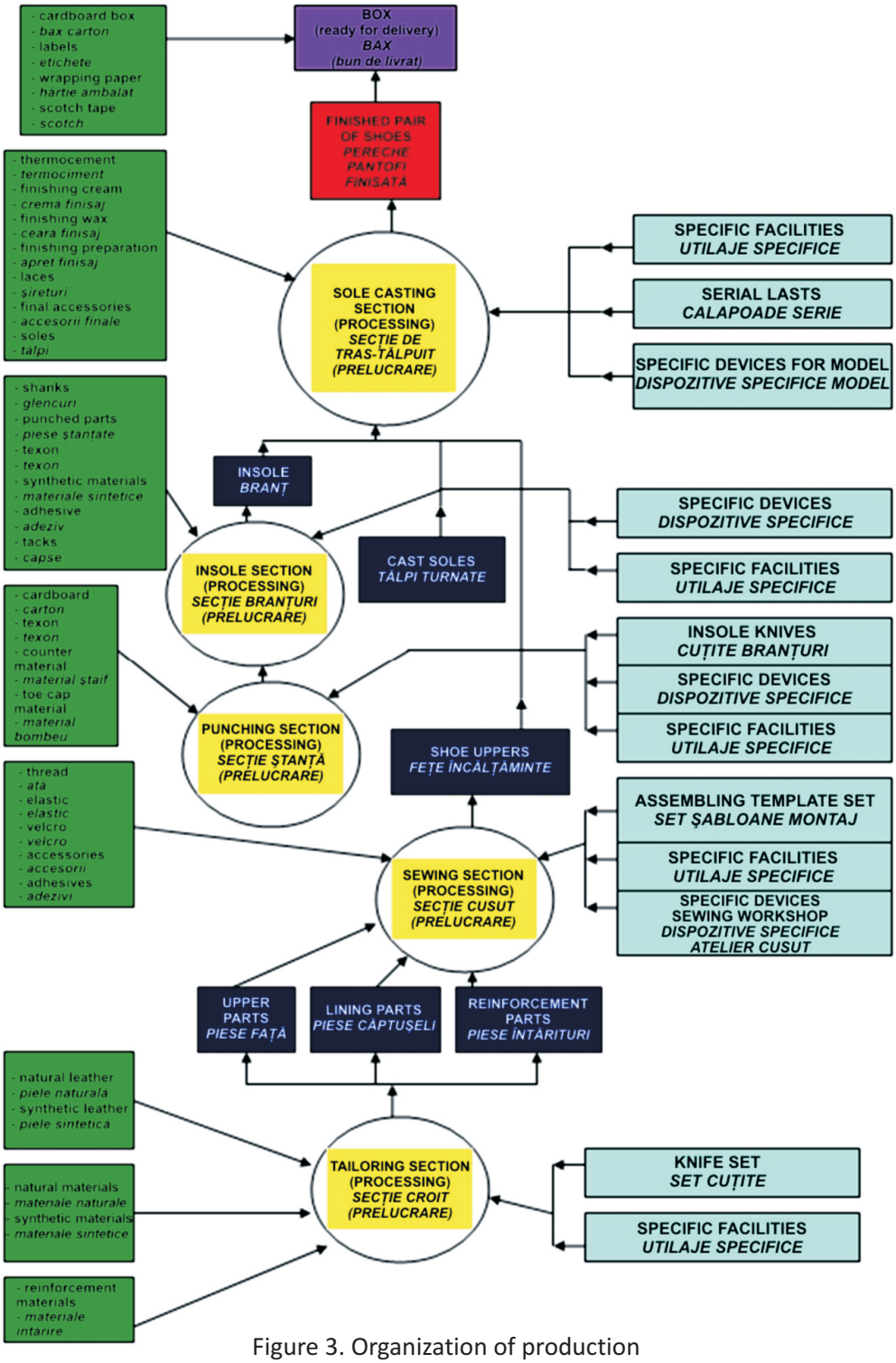


Figure 3. Organization of production

Figura 3. Organizarea producţiei

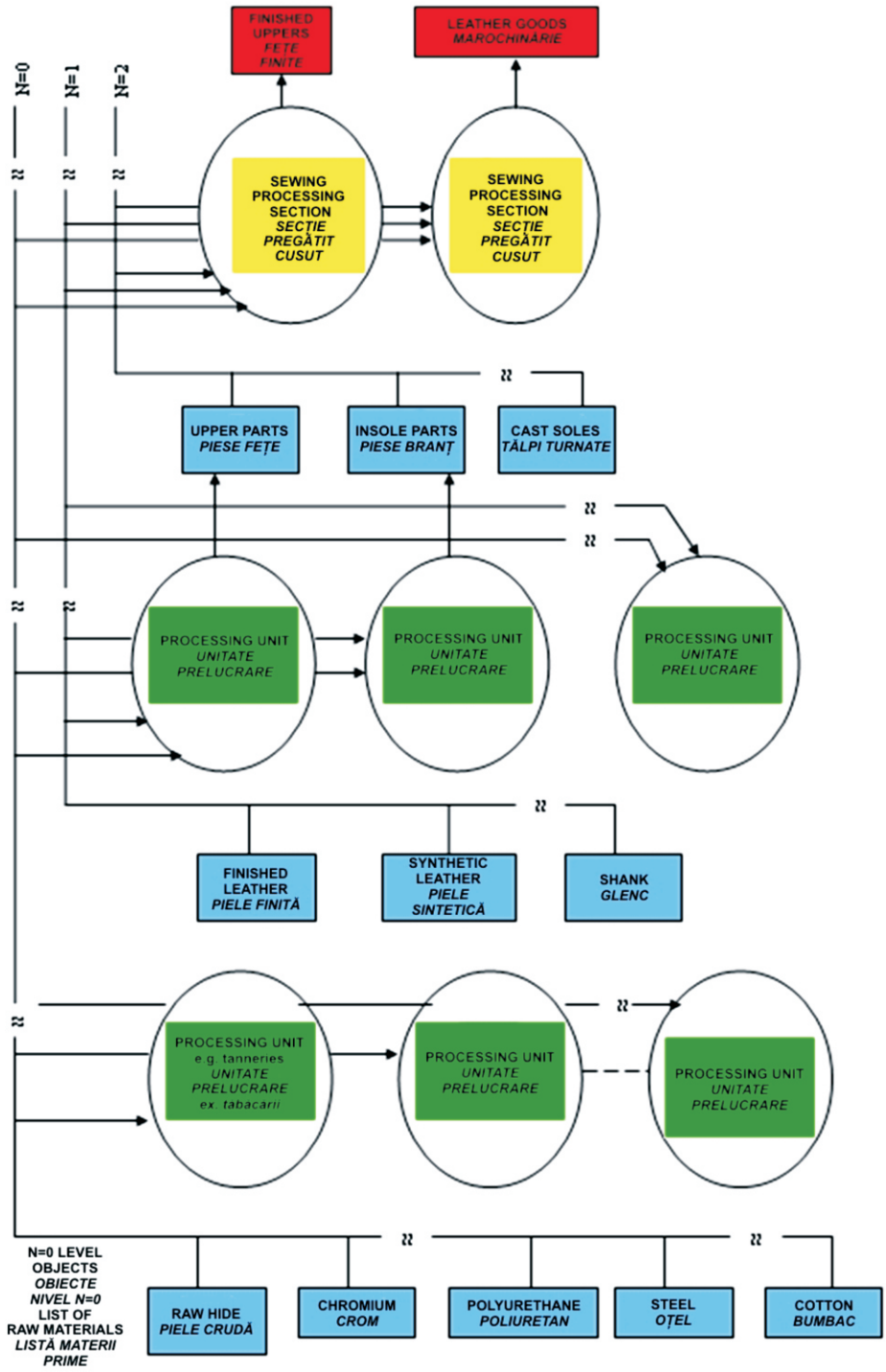


Figure 4. The materials necessary for footwear model manufacturing
Figura 4. Necesarul de materiale pentru realizarea modelului de încălţăminte

Also, in order to design the GLA support supply system GLA, an internal database [7-12] was elaborated, presented in Figure 5.

De asemenea, pentru proiectarea sistemului de susţinere de aprovizionare GLA, s-a conceput o bază de date internă [7-12] prezentată în Figura 5.

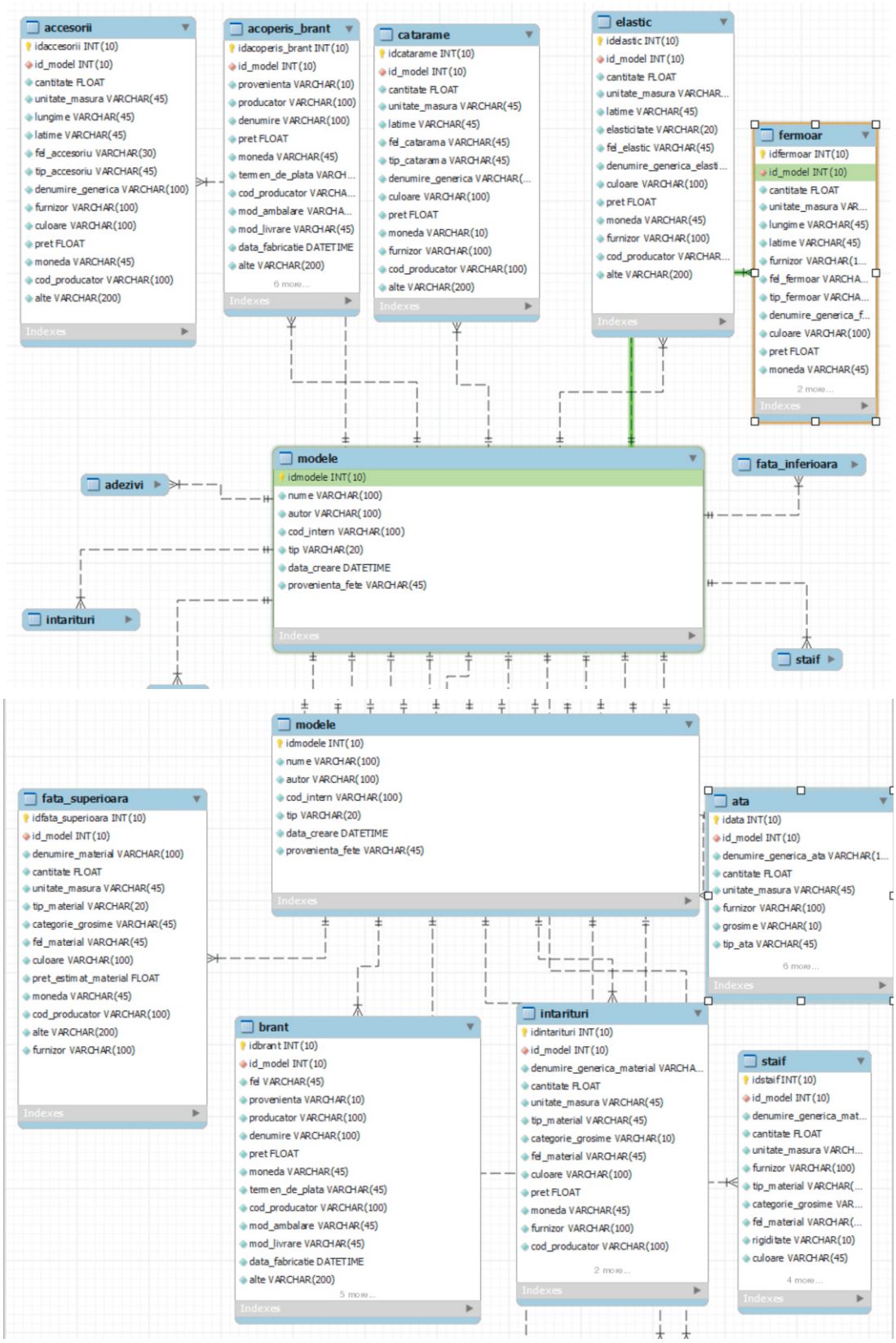


Figure 5. Internal database of GLA module

Figura 5. Baza de date internă a modulului GLA

PRESENTATION OF GLA MODULE

The launch page of GLA module (supply group managemnet) is presented in Figure 6, where the menu comprises the following sections: Add data, New launch, Stocks, Orders, Models and SIFAST prototypes of footwear models.

In the Add data menu a new footwear model is added in order to be manufactured. It includes: the name of the model, its author, the code, the assortment, as well as the list of materials the shoe is made of. The changes are saved, and the New launch stage follows, where the quantity and the date of launching the model are mentioned (Figure 7), automatically calculating the consumption for each material in its composition.

PREZENTAREA MODULULUI GLA

Pagina de lansare a modulului GLA (gestionarea modulului de aprovizionare) este prezentată în Figura 6, unde în meniul de navigare avem următoarele secţiuni: Adăugare date, Lansare nouă, Stocuri, Comenzi, Modele şi Prototipuri sifast de modele de încălţăminte.

În meniul Adăugare date se introduce un model nou de încălţăminte care urmează a fi executat. Acesta cuprinde: numele modelului, autorul lui, codul, sortimentul, precum şi lista materialelor ce intră în componenţa încălţămintei. Se salvează, urmând etapa de Lansare nouă a modelului, unde se specifică cantitatea şi data lansării modelului (Figura 7), calculându-se automat consumul pentru fiecare material ce intră în componenţa acestuia.

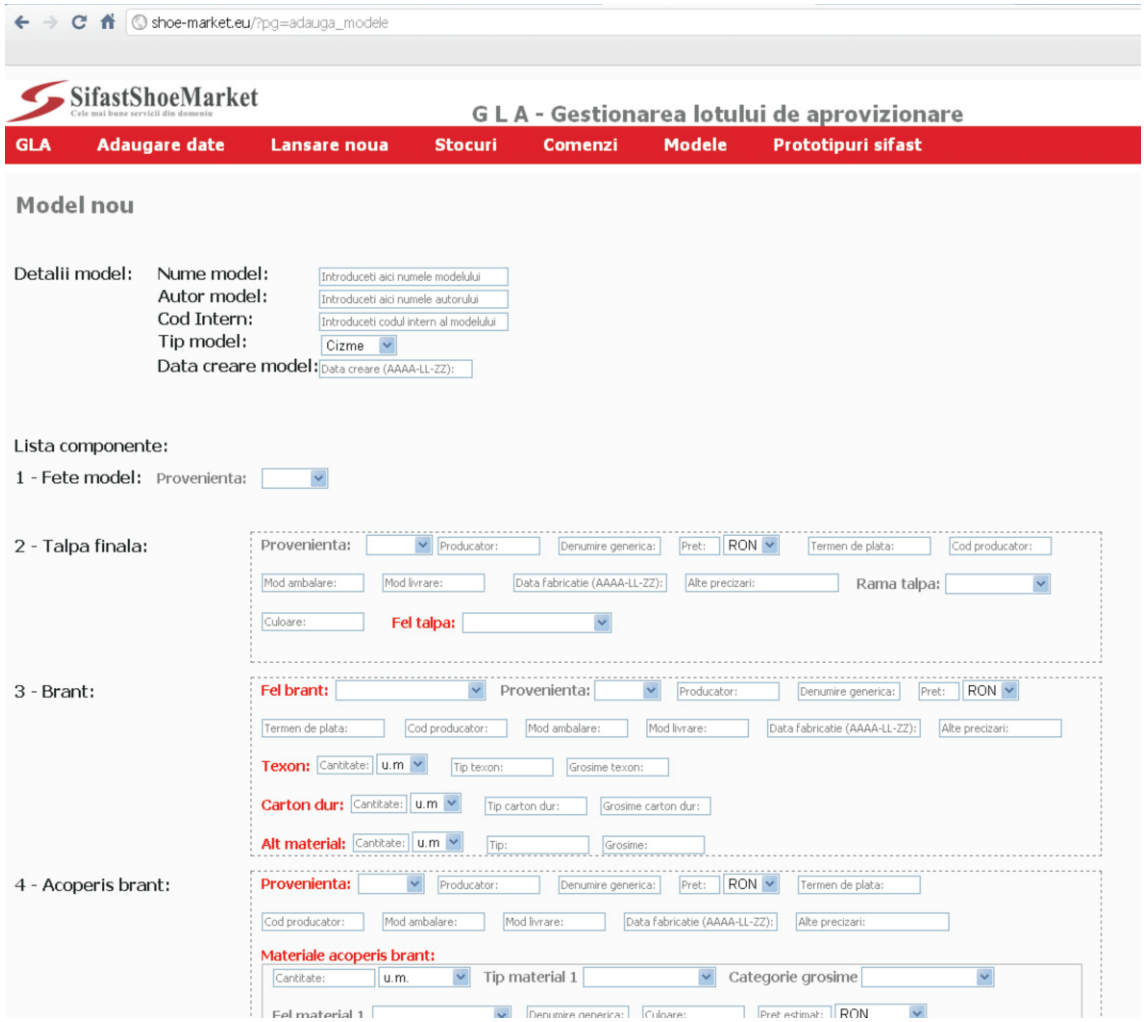


Figure 6. Input of model-related data
Figura 6. Introducere date model

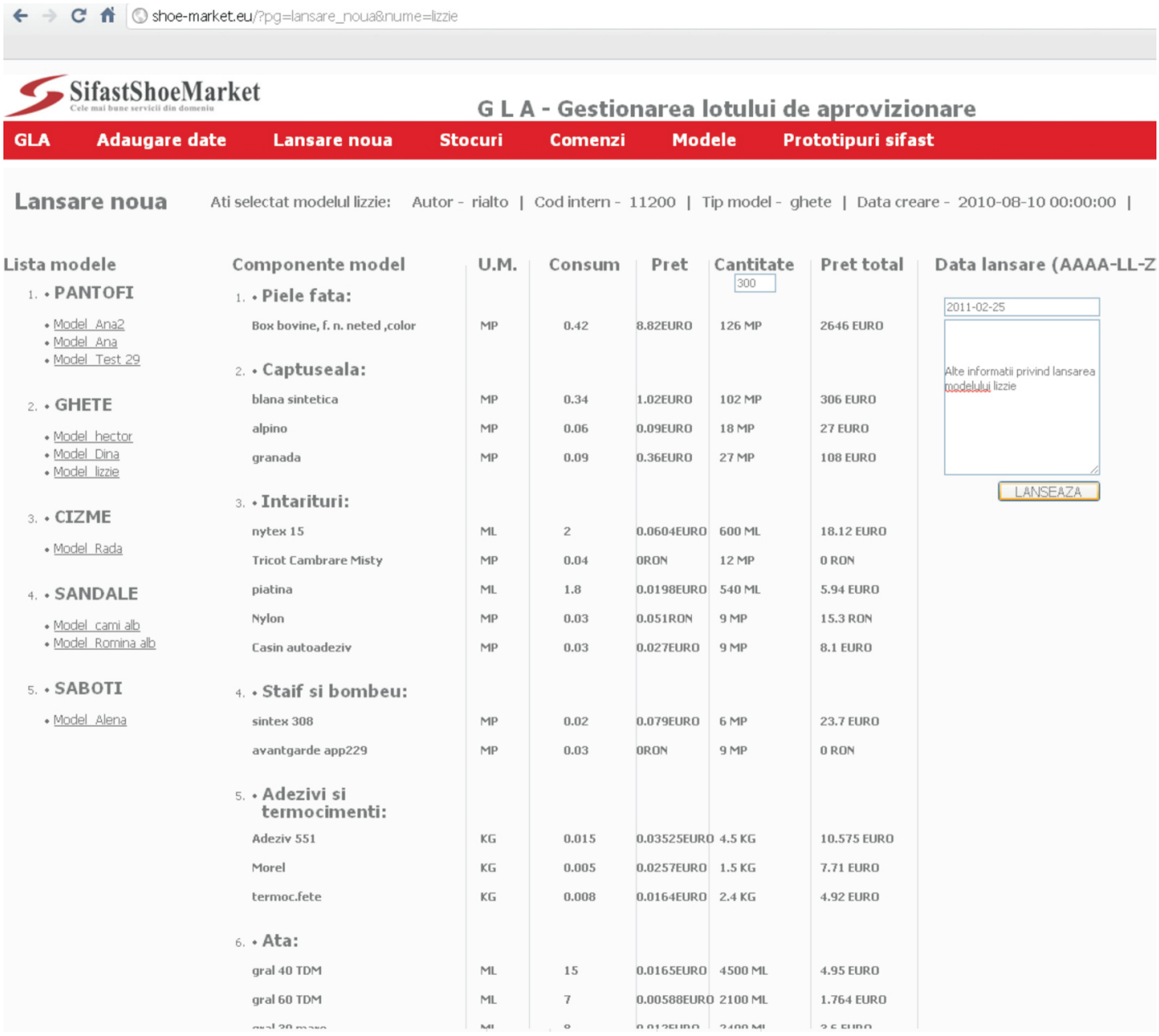


Figure 7. Launch of production
Figura 7. Lansare producţie

The Models section includes all models to be manufactured, the materials necessary for each model, consumption/pair, as well as the price of each component per measuring unit.

În secţiunea Modele, sunt vizibile toate modelele ce urmează a fi realizate, materialele ce intră în componenţa fiecărui model, consumul/pereche, precum şi preţul fiecăruia pe unitatea de măsură.

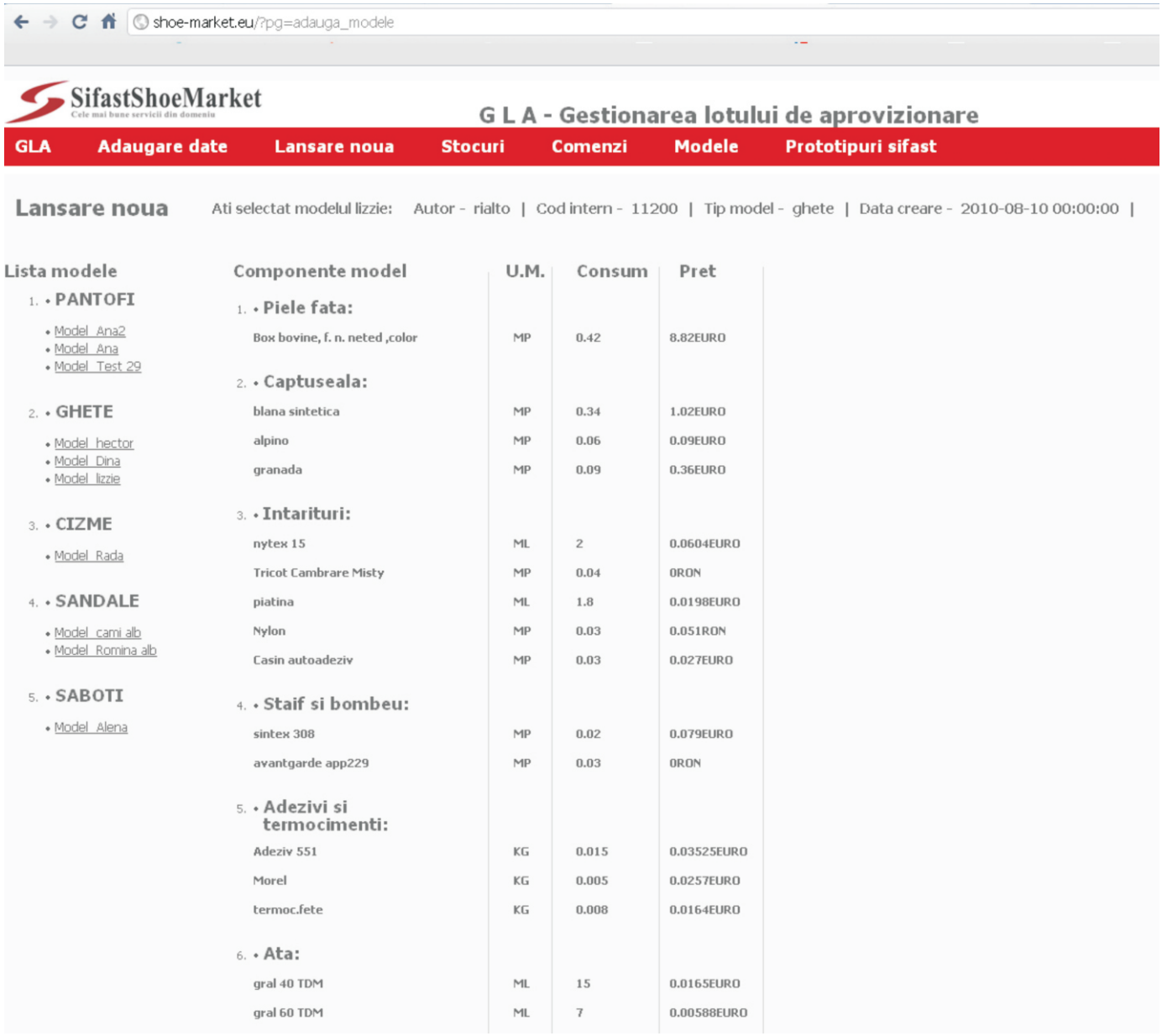


Figure 8. Database of models
Figura 8. Bază de date modele

The SIFAST prototype section (Figure 9) includes materials necessary to launch footwear models with necessary consumption/pair, the price in lei and euro for each material, as well as the value of necessary costs.

În secţiunea Prototipuri sifast (Figura 9) sunt date materialele necesare lansării unor modele de încălţăminte cu consumul necesar/pereche, preţul acestora în lei şi euro pentru fiecare material în parte, precum şi valoarea costurilor necesare.

shoe-market.eu/?pg=prototipuri

SifastShoeMarket
Cele mai bune servicii din domeniu

G L A - Gestionarea lotului de aprovizionare

GLA | Adaugare date | Lansare noua | Stocuri | Comenzi | Modele | Prototipuri sifast

NUME: DANIELA

Tip	Denumire	Consum	Pret	Pret RON
Piele	Napa present nero	0.3	21.5 EUR	92.45 RON
Captuseala	Fodera maiale col maro rosc	0.03	6.6 EUR	28.38 RON
Captuseala	Alpino	0.26	1 EUR	4.3 RON
Captuseala	Granata	0.1	3 EUR	12.9 RON
Intarituri	bombeu	0.02	3.95 EUR	16.99 RON
Intarituri	staif	0.03	2.38 EUR	10.23 RON
Intarituri	nytex 15	2	0.0302 EUR	0.13 RON
Intarituri	Tricot Cambrare Misty	0.04	2.25 EUR	9.68 RON
Intarituri	piatina	1.8	0.011 EUR	0.05 RON
Intarituri	Moltopren 4MM Autoad.	0.05	3.4 EUR	14.62 RON
Intarituri	Nylon	0.03	1.7 EUR	7.31 RON
Intarituri	Casin autoadeziv	0.1	0.9 EUR	3.87 RON
Adeziv	Adeziv 551	0.015	2.35 EUR	10.11 RON
Adeziv	Morel	0.005	5.14 EUR	22.1 RON
Adeziv	termoc.fete	0.008	2.05 EUR	8.82 RON
Adeziv	aderom	0.024	2 EUR	8.6 RON
Adeziv	termoc.sh.	0.008	4.6 EUR	19.78 RON
Adeziv	temoc.calt.	0.005	6.2 EUR	26.66 RON
Adeziv	Sol finisat	0.003	4.6 EUR	19.78 RON
Adeziv	Adeziv 121,tras	0.02	1.58 EUR	6.79 RON
Altele	ata 60	7	0.00084 EUR	0 RON
Altele	ata 40	15	0.0011 EUR	0 RON
Altele	ata 30	8	0.0015 EUR	0.01 RON
Altele	cuie caltiera	0.002	4.6 EUR	19.78 RON
Altele	etich.autoc.	2	0.02 EUR	0.09 RON
Altele	velcro50mm	0.4	0 EUR	0 RON
Altele	cutite stanta	480	100 EUR	430 RON

shoe-market.eu/?pg=prototipuri

Figure 9. Cost value/footwear model
Figura 9. Valoarea costurilor/model de încălţăminte

In order to supply the necessary materials, the Orders menu (Figure 10) presents the list of all materials used in the footwear model and the companies that produce them.

Pentru aprovizionarea materialelor necesare, meniul Comenzi (Figura 10) prezintă lista tuturor materialelor ce intră în componenţa încălţămintei cu firmele producătore ale acestora.

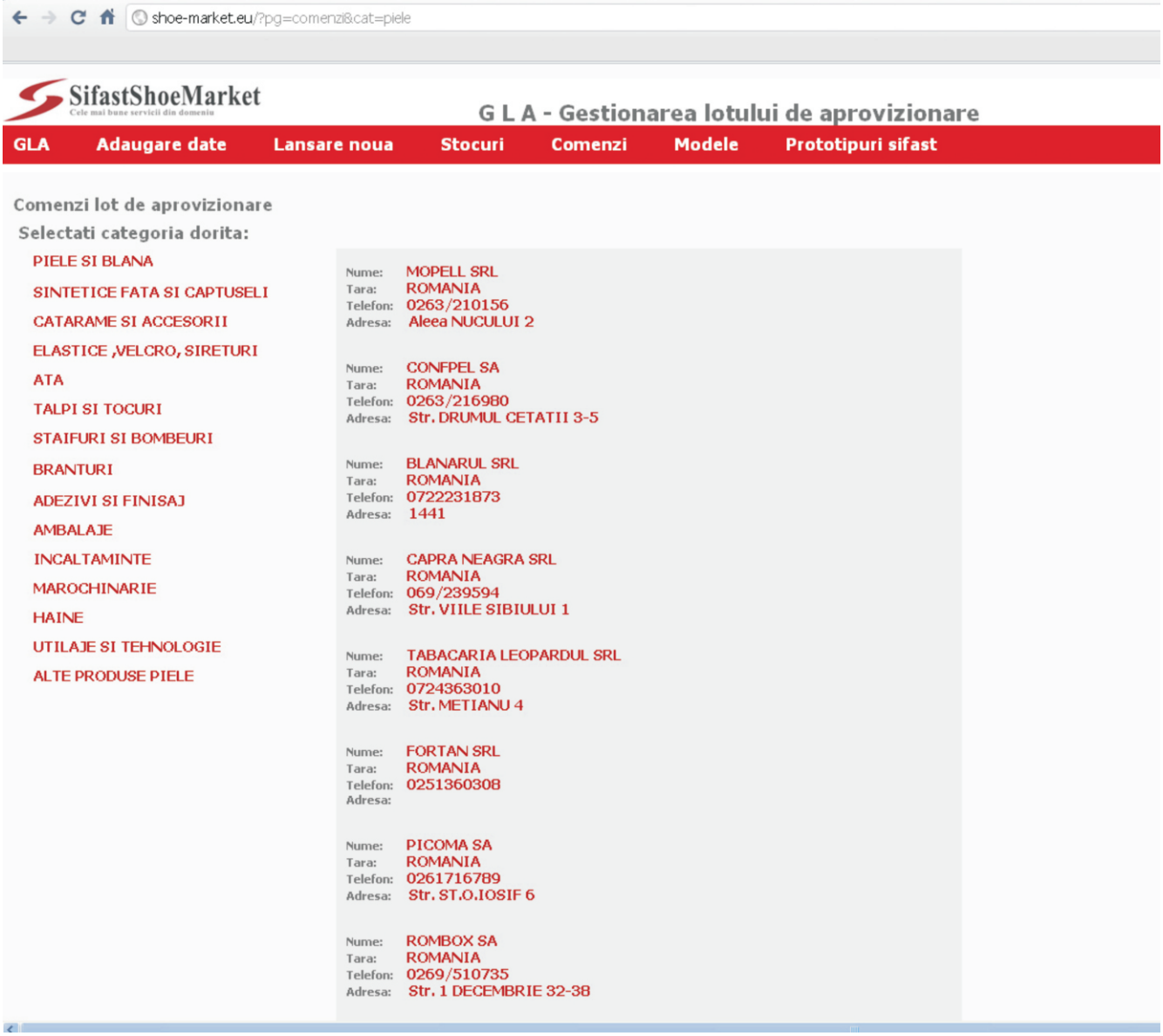


Figure 10. Supply orders
Figura 10. Comenzi de aprovizionare

Checking the GLA supply group (Figure 11) for a specific time period yields the stock of all existing materials for launching orders scheduled for that particular period.

Verificarea lotului de aprovizionare GLA (Figura 11) pentru un anumit interval de timp prezintă stocul tuturor materialelor existente pentru lansarea comenzilor programate pentru acea perioadă de timp.

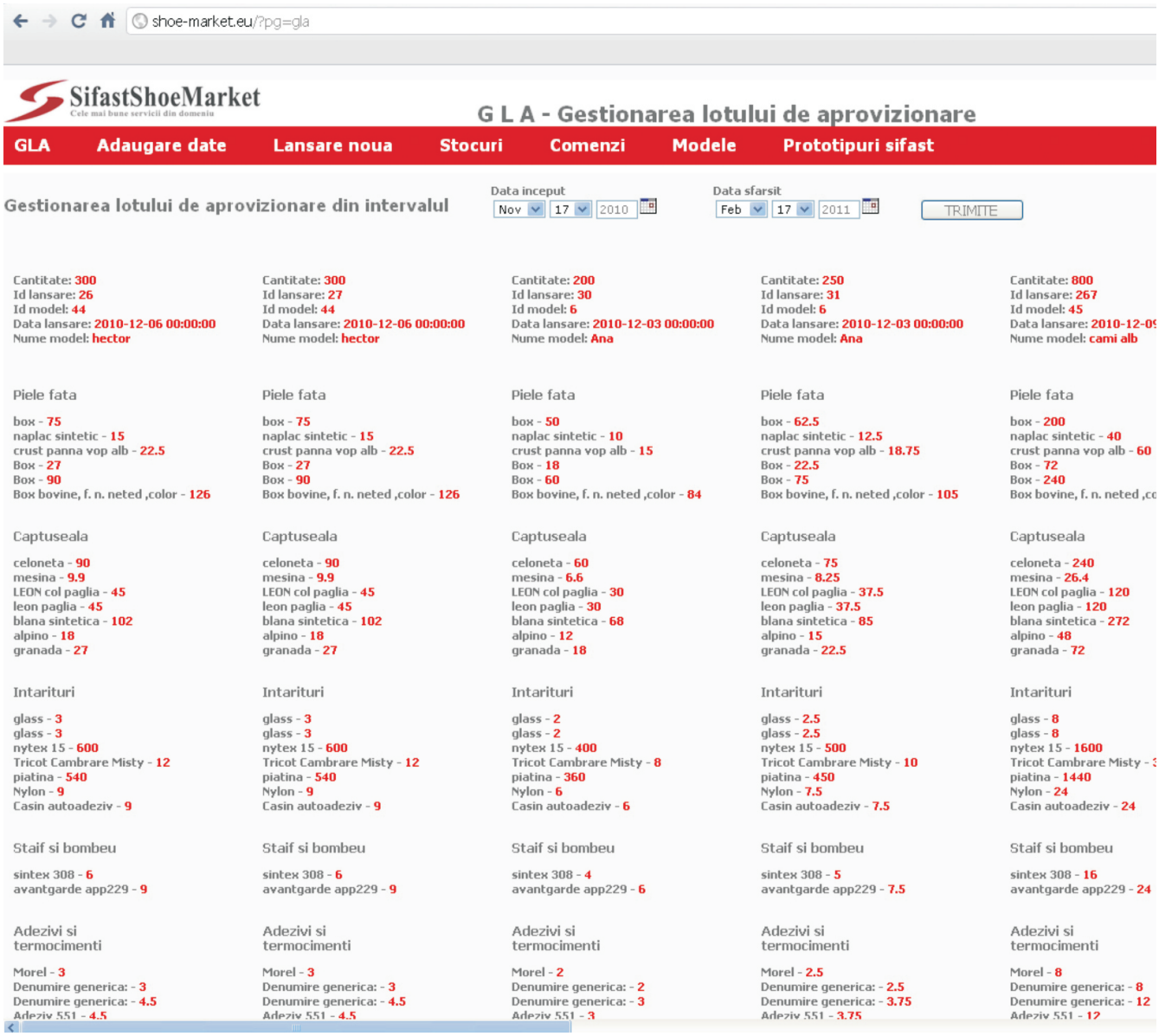


Figure 11. Supply group management
Figura 11. Gestionarea lotului de aprovizionare

This support infrastructure for quick and semi-customized footwear manufacturing is currently in the development and experimentation stage.

Această infrastructură de susţinere pentru realizarea rapidă şi semi-particularizată a încălţămintei este în faza de dezvoltare şi experimentare.

CONCLUSIONS

The main objective of the flow of information support system for the entire supply chain is to organize information flows and connect all interested agents in the field.

CONCLUZII

Obiectivul principal al sistemului de susţinere a fluxului de informaţii pe întregul lanţ de aprovizionare este de a ordona fluxurile informaţionale şi de a conecta toţi agenţii interesaţi în domeniu.

This system allows:

- data exchange regarding products, namely:
  - defining the final product, semi-customized by the customer, through a network service (Web);
  - transposing customer requirements into technical specifications for the product;
  - fast construction of prototype model;
  - elaborating the product in collaboration, within the supply chain.
- automatic process of orders from customers and suppliers. These will be introduced in the data processing system for orders from the main contractor;
- transposing technical specifications for the product into production orders;
- coordinating various orders directed to suppliers;
- control of orders;
- integrating semi-products in the final product by the main contractor or by the supplier at the end of the supply chain;
- integrating technical data and making requested data available for suppliers.

Acestea legate între ele permit:

- schimbul de date privind produsele, şi anume:
  - definirea produsului final semi-particularizat de către client, printr-un serviciu în reţea (Web);
  - traducerea cerinţelor clienţilor în specificaţii tehnice pentru produs;
  - construcţia rapidă a modelului prototip;
  - elaborarea în colaborare a produsului, în cadrul lanţului de aprovizionare.
- prelucrarea automată a comenzilor clienţilor şi a furnizorilor. Acestea vor fi introduse în sistemul de prelucrare a datelor privind comenzile de la contractorul principal;
- traducerea specificaţiilor tehnice pentru produs în comenzi de producţie;
- coordonarea diferitelor comenzi destinate furnizorilor;
- controlul comenzilor;
- integrarea produselor semifabricate în produsul final de către contractorul principal sau de către furnizorul de la capătul lanţului de aprovizionare;
- integrarea datelor tehnice şi punerea la dispoziţia furnizorilor a datelor solicitate.

Acknowledgements

The project "Support infrastructure for quick and semi-customized footwear manufacturing (SIFAST)" – contract E! 3511, no. 207E/2008, was financed by the Executive Unit for Financing Higher Education, Research, Development and Innovation (UEFISCDI), Direction of Financing Development and Innovation, Management and Administration of INNOVATION Programs Service, within the EUREKA program.

Mulțumiri

Proiectul „Infrastructura de susţinere pentru realizarea rapidă și semi-particularizată a încălţămintei (SIFAST)" – contract E! 3511, nr. 207E/2008, a fost finanţat de către Unitatea Executivă pentru Finanţarea Învățământului Superior, Cercetării, Dezvoltării și Inovării UEFISCDI, Direcţia de Finanţare a Dezvoltării si Inovării, Serviciul Management şi Administrarea Programelor de INOVARE, în cadrul programului EUREKA.

REFERENCES

1. Deselnicu, D.C., Swiger, J.A., Innovation Process and Competitiveness in Romanian SMEs, *Revista de Pielărie Încălțăminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2008**, 8, 2.
2. Guta, S.A., Multi-Agent Systems for Automation in Leather Industry, Leather Engineering Congress, May 12th-13th **2011**, Izmir, Turkey.
3. Harnagea, F., Harnagea, M.C., Diversification of Footwear through Development of the Shoe Uppers, *Revista de Pielărie Încălțăminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2010**, 10, 3.
4. Foiasi, T., Pantazi, M., Children's Footwear – Health, Comfort, Fashion, *Revista de Pielărie Încălțăminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2010**, 10, 4.
5. Mihai, A., Pastina, M., Sahin, M., Harnagea, C., Footwear Design (in Romanian), **2009**, Iasi.
6. Romanian Standardization Association, Collection of Standards, **2010**.
7. http://php.net/
8. http://mysql.com/
9. http://talks.php.net/
10. http://mysqlperformanceblog.com/
11. http://ehow.com/
12. http://github.com/cakephp

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAŢIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂŢII ECONOMICE 2 IUNIE 2011

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa 2 - Creşterea competitivităţii economice prin cercetare-dezvoltare şi inovare **DMI 2.1 Cercetarea în parteneriat între universităţi/institute de cercetare şi întreprinderi în vederea obţinerii de rezultate aplicabile în economie**		
Op. 2.1.1 - Proiecte de cercetare în parteneriat între universităţi/ instituţii de cercetare şi întreprinderi	**Apel în derulare (lansat în 14 octombrie 2010)**	Apel de proiecte cu depunere continuă
DMI 2.2 Investiţii în infrastructura de CDI şi dezvoltarea capacităţii administrative		
Op. 2.2.2 - Dezvoltarea de poli de excelenţă	**Decembrie 2011**	Corelat cu 1.3.1.
DMI 2.3 Accesul întreprinderilor la activităţi de cercetare-dezvoltare şi inovare		
Op. 2.3.1 - Sprijin pentru start-up-urile şi spin-off-urile inovative Op. 2.3.3 - Promovarea inovării în cadrul firmelor	**Apel în derulare (lansat în 2008)** **Apel în derulare (lansat în 2011)**	Apel de proiecte cu depunere continuă Apel de proiecte cu depunere continuă
Axa Prioritară 3 - Tehnologia informaţiilor şi comunicaţiilor pentru sectoarele privat şi public **3.1. Susţinerea utilizării tehnologiei informaţiei**		
Op. 3.1.1 Sprijinirea accesului la broadband şi la serviciile conexe	**Apel în derulare (lansat în 20 decembrie 2010, închidere în 29 iulie 2011)**	Apel de proiecte cu depunere continuă
Op. 3.1.2 – 3.1.3 Sprijin pentru realizarea re?elelor broadband	**Iunie 2011**	
Op. 3.1.4 Susţinerea conectării unităţilor şcolare la internet prin conexiuni broadband	**Iunie 2011**	
3.2. Dezvoltarea şi creşterea eficienţei serviciilor publice electronice moderne		
Op. 3.2.4 Susţinerea implementării de soluţii de e-sănătate şi asigurarea conexiunii la broadband, acolo unde este necesar local	**Apel în derulare**	Apel de proiecte cu termen limită: 8 iulie 2011
3.3. Dezvoltarea e-economiei		
Op. 3.3.1 Suport pentru implementarea sistemelor informatice integrate şi a altor aplicaţii electronice pentru managementul afacerilor	**Iunie 2011**	Apel de proiecte cu depunere continuă
Op. 3.3.2 Suport pentru dezvoltarea sistemelor de comerţ electronic şi a altor soluţii electronice pentru afaceri	**Iunie 2011**	Apel de proiecte cu depunere continuă

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa Prioritară 4 - Creşterea eficienţei energetice şi a securităţii furnizării în contextul combaterii schimbărilor climatice **DMI 4.1. Energie eficientă şi durabilă (îmbunătăţirea eficienţei energetice şi dezvoltarea durabilă a sistemului energetic din punct de vedere al mediului)**		
A) Sprijinirea investiţiilor în instalaţii şi echipamente pentru întreprinderi din industrie, care să conducă la economii de energie, în scopul îmbunătăţirii eficienţei energetice	**Apel în derulare (13 mai – 15 decembrie 2011)**	Apel de proiecte cu depunere continuă
B) Sprijinirea investiţiilor în extinderea şi modernizarea reţelelor de transport al energiei electrice, gazelor naturale şi petrolului precum şi ale reţelelor de distribuţie a energiei electrice şi gazelor naturale, în scopul reducerii pierderilor în reţea şi realizării în condiţii de siguranţă şi continuitate a serviciilor de transport şi distribuţie – **partea de transport**	**Apel în derulare**	Apel de proiecte cu termen limită: 15 iulie 2011
C) Investiţii în instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere, arzătoare cu NOx redus şi filtre pentru Instalaţiile Mari de Ardere din grupuri modernizate retehnologizate	**În derulare**	Apelul cu depunere continuă desfăşurat în cursul anului 2010 s-a prelungit pana la 30 decembrie 2011 prin Ordin MECMA
DMI 4.2. Valorificarea resurselor regenerabile de energie pentru producerea energiei verzi		
Sprijinirea investiţiilor în modernizarea şi realizarea de noi capacităţi de producere a energiei electrice şi termice, prin valorificarea resurselor energetice regenerabile: a biomasei, a resurselor hidroenergetice (de mică putere), solare, eoliene, a biocombustibilului, a resurselor geotermale şi a altor resurse regenerabile de energie	**Iulie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
DMI 4.3. Diversificarea reţelelor de interconectare în vederea creşterii securităţii furnizării energiei		
Sprijinirea investiţiilor pentru interconectarea reţelelor naţionale de transport al energiei electrice şi gazelor naturale cu reţelele europene	**August 2011**	

ÎN SPRIJINUL IMM

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAŢIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂŢII ECONOMICE PENTRU AGENȚII ECONOMICI 2 IUNIE 2011

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa prioritară 1 - Un sistem de producţie inovativ şi ecoeficient **DMI 1.1 Investiţii productive şi pregătirea pentru competiţia pe piaţă a întreprinderilor, în special a IMM**		
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare de până la 1.075.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	**Septembrie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare cuprinsă între 1.065.001 - 6.375.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	**Apel în derulare**	Apel de proiecte cu termen limită: 23 august 2011
Op. 1.1.1 - Sprijin pentru consolidarea şi modernizarea sectorului productiv prin investiţii tangibile şi intangibile pentru întreprinderi mari	**Apel în derulare**	Apel de proiecte cu termen limită: 16 august 2011
Op. 1.1.2 - Sprijin pentru implementarea standardelor	**Iulie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.3 - Sprijin pentru accesul pe noi pieţe şi internaţionalizare	**Iunie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
DMI 1.2. Accesul IMM la finanţare	În derulare – Fondul de participare JEREMIE	
DMI 1.3 Dezvoltarea durabilă a antreprenoriatului		
Op. 1.3.1 - Dezvoltarea structurilor de sprijin al afacerilor (SSA) de interes naţional şi internaţional – poli de competitivitate	**Decembrie 2011**	Proiect AT în derulare
Op. 1.3.2 - Sprijin pentru consultanţă acordat întreprinderilor mici şi mijlocii	**Noiembrie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.3.3 - Sprijin pentru integrarea întreprinderilor în lanţurile de furnizori sau clustere	**Decembrie 2011**	Corelat cu 1.3.1.

SPRIJIN PENTRU CREAREA ȘI DEZVOLTAREA DE MICRO-ÎNTREPRINDERI

APDRP a anunţat deschiderea celei de-a cincea sesiuni pentru depunerea proiectelor din cadrul Măsurii 312 - **"Sprijin pentru crearea și dezvoltarea de micro-întreprinderi", PNDR.**

Potenţialii beneficiari pot depune proiectele începând din data de 14 iunie 2010 și până pe 15 iulie 2010.

Fondurile totale disponibile în cadrul acestei sesiuni sunt de 95.857.420 de euro, iar suma maximă nerambursabilă care poate fi acordată pentru finanţarea unui proiect din cadrul acestei măsuri de finanţare este de 200.000 euro.

Beneficiarii eligibili pentru sprijinul financiar nerambursabil acordat prin Măsura 312 sunt **micro-întreprinderile și persoanele fizice neînregistrate ca agenți economici** care se vor angaja însă ca până la data semnării contractului de finanţare să fie autorizate cu un statut minim de persoană fizică autorizată și să funcţioneze ca micro-întreprinderi.

În cadrul acestei linii de finanţare, se pot primi fonduri nerambursabile pentru:

- Investiţiile în activități non-agricole productive care privesc industria uşoară (articole de pielărie, încălțăminte, lână, blană, tricotaje, produse de uz gospodăresc);
- Investiţiile în activități de procesare industrială a produselor lemnoase – începând de la stadiul de cherestea (ex. mobilă);
- Investiţiile pentru dezvoltarea activităţilor meșteșugărești, de artizanat și a altor activități tradiţionale non-agricole cu specific local au în vedere prelucrarea fierului sau a lânii, olăritul, brodatul, sau confecţionarea instrumentelor muzicale tradiţionale;
- Crearea și diversificarea serviciilor pentru populaţia rurală (servicii de croitorie, frizerie, cizmărie, dar și cele care asigură conectarea și difuzarea Internetului, mecanizarea, transportul).

Mai multe informații: www.fonduri-structurale.ro

EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAȚIONALE

NEXT SEASON - TÂRGUL INTERNAȚIONAL DE ÎNCĂLȚĂMINTE ȘI ACCESORII
30 AUGUST - 2 SEPTEMBRIE 2011, BUCUREȘTI

Asociația producătorilor de încălțăminte, marochinărie și alte articole din piele din România, Sfera Factor, organizează ediția a 5-a a târgului Next Season, ce se va desfășura în perioada 30 august - 2 septembrie 2011, la Rin Grand Hotel București.

Next Season este cel mai important târg de contractări al industriei de pielărie și încălţăminte din România. Firmele autohtone expozante au ocazia să își prezinte noile colecţii și să vină în contact cu comercianţii. Târgul reprezintă un exemplu al eforturilor pe care îl fac brandurile româneşti pentru a se remarca și dezvolta pe o piaţă internă invadată de importuri și afectată de criză.

Mai multe informații: www.sferafactor.ro

AL XXXI-LEA CONGRES AL UNIUNII INTERNAŢIONALE A SOCIETĂŢILOR TEHNICIENILOR ŞI CHIMIŞTILOR PIELARI (IULTCS)
28 – 30 SEPTEMBRIE 2011, VALENCIA, SPANIA

Uniunea Internațională a Societăților Tehnicienilor și Chimiștilor Pielari (IULTCS) în parteneriat cu Asociația Chimiștilor din Industria de Pielărie din Spania (AQEIC) organizează cel de-al XXXI-lea Congres IULTCS în perioada 28 - 30 septembrie 2011, în Valencia, Spania.

În invitația publică la Congres, Dr. Bi Shi, președintele IULTCS scoate în evidență faptul că industria de pielărie se confruntă cu cerințe din ce în ce mai stricte referitoare la calitatea produselor din piele și protecția mediului. Prin urmare, pentru o îmbunătățire constantă a comerțului cu produse din piele, este necesar aportul continuu de idei și tehnologii noi. Congresul IULTCS facilitează acest aport prin intermediul comunicărilor academice ale chimiștilor și tehnicienilor pielari din toată lumea.

Cel de-al XXXI-lea Congres IULTCS va avea loc la Hotelul de cinci stele Valencia Palace.

Mai multe informații: www.iultcs.org, www.aqeic.org

BREVETE DE INVENȚIE

Au fost acordate noi brevete ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:
New patents have been granted to INCDTP – Division ICPI researchers:

PROCESS FOR PREPARING A COMPOUND OF THE CLASS OF POLY(GLYCIDYL-METHACRYLATE-CO-ACRYLIC ACID-TER-BUTYL-ACRYLATE)

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COMPUS DIN CLASA POLI(GLICIDIL-METACRILAT-CO-ACID-ACRILIC-TER-BUTIL-ACRILAT)-ULUI

No./Nr. 122967

Authors/Autori: *Stelian Sergiu Maier, Luminița Albu, Vasilica Maier, Melinda Pruneanu, Victoria Brătulescu*

The invention relates to a process for preparing a compound of the class of poly(glycidyl-methacrylate-co-acrylic acid-ter-butyl-acrylate) with the characteristics of a reactive syntan meant to be applied as a pre-tanning agent for completely delimed neutralized non-pickled pelts. According to the invention, the process consists in mixing 1...0.8 moles of butyl acrylate, 0.6...0.7 moles of acrylic acid neutralized with sodium hydroxide, 0.4...0.5 moles of gycidyl methacrylate in the presence of 4,4'-azobis(4-cyanovaleric) acid initiator in a medium of organic solvent with water traces, the reflux temperature thereof being adjusted to 68°C for a time interval suitable for reaching the adequate average molecular mass, the propagation reaction being interrupted by the temperature drop to 30°C, concomitantly with dosing 0.3 moles of chloroform for each mole of co-monomer mixture, thereby resulting a product which has free oxiranic functional groups to be subsequently separated.

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui compus din clasa poli(glicidil-metacrilat-co-acid acrilic-ter-butil-acrilat)-ului cu caracteristicile unui sintan reactiv, aplicabil ca agent de pretăbăcire a pieilor gelatină complet decalcificate, neutralizate, dar nepiclate. Procedeul conform invenţiei constă în aceea că se amestecă 1...0,8 moli acrilat de butil, 0,6...0,7 moli acid acrilic neutralizat cu hidroxid de sodiu, 0,4...0,5 moli glicidil metacrilat, în prezenţă de iniţiator acid 4,4'-azobis(4-cianovalerianic), în mediu de solvent organic, cu urme de apă, a cărui temperatură de refluxare se reglează la 68°C, pe o durată convenabilă atingerii masei moleculare medii adecvate, reacţia de propagare întrerupându-se prin scăderea temperaturii la 30°C, concomitent cu dozarea a 0,3 moli cloroform pentru fiecare mol de amestec comonomeri, rezultând un produs care prezintă grupări funcţionale oxiranice libere, care se separă ulterior.

ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 122967

Acordat în temeiul Legii nr.64/1991 privind brevetele de invenţie, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.541, din 08 august 2007.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE - DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ȘI PIELĂRIE -, BUCUREȘTI, B, RO

Titul invenţiei: PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COMPUS DIN CLASA POLI(GLICIDIL-METACRILAT-CO-ACID ACRILIC-TER-BUTIL-ACRILAT)-ULUI

Inventatori: MAIER STELIAN SERGIU, IAȘI, IS, RO; ALBU LUMINIȚA, BUCUREȘTI, B, RO; MAIER VASILICA, IAȘI, IS, RO; PRUNEANU MELINDA, IAȘI, IS, RO; BRĂTULESCU VICTORIA, BUCUREȘTI, B, RO

Descrierea invenţiei, revendicările şi desenele la care se face referinţă în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenţie.
Durata brevetului de invenţie este de 20 ani, cu începere de la data de 02.10.2003, cu condiţia plăţii taxelor anuale de menţinere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin semnarea şi aplicarea ştampilei
Director General

Bucureşti, Data eliberării 28.05.2010

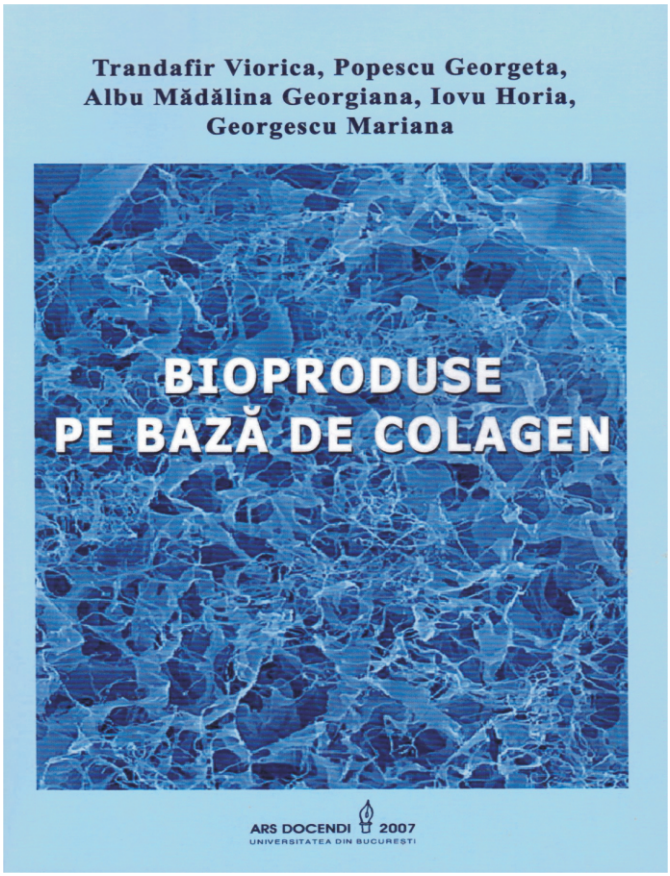
APARIȚII EDITORIALE

Au apărut noi lucrări ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:

BIOPRODUSE PE BAZĂ DE COLAGEN

Editura Ars Docendi, 2007
ISBN 978-973-558-291-3

Autori: *Viorica Trandafir, Georgeta Popescu, Mădălina Georgiana Albu, Horia Iovu, Mariana Georgescu*



Utilizarea colagenului ca biomaterial biocompatibil și bioresorbabil este bine cunoscută. Indiferent de noutățile care apar în domeniul biomaterialelor pe bază de polimeri sintetici, colagenul ca polimer natural rămâne unul din cele mai importante biomateriale pentru protezarea țesuturilor conjunctive, unde el este proteina de bază din matricea extracelulară. Colagenul este principala proteină structurală ce constituie aproximativ o treime din totalul proteinelor corpului.

Cartea abordează într-o succesiune logică: structura biochimică și chimică a colagenului, proprietățile fizico-chimice, mecanice, biologice, tehnici de extracție din diferite surse, metode de purificare și caracterizare, realizarea de bioproduse din colagen denaturat și nedenaturat, formularea acestora, aplicații în diverse sectoare medicale (chirurgie cardiovasculară, inginerie tisulară, ortopedie, stomatologie, oftalmologie), în cosmetică și farmacie, în medicina veterinară și zootehnie, bioproduse de uz alimentar sau aplicații industriale (pielărie și textile).

Cartea se adresează specialiștilor, cadrelor didactice și studenților din domeniile chimie, biochimie, farmacie, medicină, cosmetică și industrie. Apariția ei umple un gol, existând un număr extrem de redus de tratate în acest domeniu multidisciplinar.

Lucrarea poate fi consultată la Biblioteca Institutului de Cercetări Pielărie Încălţăminte, str. Ion Minulescu nr. 93, sector 3 Bucureşti, sau poate fi achiziţionată la aceeaşi adresă.

INFORMAȚII UTILE

PHYSICAL-MECHANICAL TESTS AND CHEMICAL ANALYSES LABORATORY
LABORATORUL DE ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE ŞI 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 – Încălţăminte realizează următoarele tipuri de încercări fizico-mecanice şi analize chimice acreditate RENAR:

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

Determining water permeability – finished leathers
Determinarea permeabilităţii la apă – piei finite
Determining permeability, absorption and desorption of water vapors – finished leathers
Determinarea permeabilităţii, absorbţiei şi desorbţiei vaporilor de apă – piei finite
Determining density – rubber soles and footwear; rubber ingredients
Determinarea densităţii – tălpi şi încălţăminte de cauciuc; ingrediente de cauciuc
Determining shoe upper behavior in water under dynamic conditions – leathers for shoe uppers
Determinarea comportării la apă în condiţii dinamice a feţelor de încălţăminte – piei pentru feţe de încălţăminte
Determining protection footwear soles behavior upon immersion in liquid environments – rubber soles, TR, PVC
Determinarea comportării la imersie în medii lichide a tălpilor pentru încălţămintea de protecţie – tălpi cauciuc, TR, PVC

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMAŢII SPECIFICE

Determining tensile strength and elongation – finished leathers
Determinarea rezistenţei la tracţiune şi a alungirii – piei finite
Determining tear strength – finished leathers
Determinarea rezistenţei la sfâşiere – piei finite
Determining tensile strength and elongation – rubber
Determinarea rezistenţei la tracţiune şi a alungirii – cauciuc
Determining dye resistance to friction – finished leathers
Determinarea rezistenţei vopsirii la frecare – piei finite
Determining resistance to repeated bending – finished leathers
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate – piei finite
Determining resistance to repeated bending – rubber soles and shoe uppers
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate – tălpi şi feţe de încălţăminte din cauciuc
Determining resistance to repeated bending – entire sole
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate – talpă întreagă
Determining ShoreA hardness – rubber soles and footwear
Determinarea durităţii ShoreA – tălpi şi încălţăminte din cauciuc
Determining abrasion resistance – materials for shoe uppers, insertions and insoles
Determinarea rezistenţei la abraziune – materiale pentru feţe încălţăminte, căptuşeli şi branţuri

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

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

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

Determining adhesion capacity – adhesives for footwear
Determinarea capacităţii de lipire – adezivi pentru încălţăminte
Determining sole attachment resistance – on whole shoes; on samples
Determinarea rezistenţei fixării tălpii – pe încălţăminte întreagă; pe epruvete
Determining uppers seams resistance – footwear
Determinarea rezistenţei cusăturilor feţelor – încălţăminte

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 şi a cifrei de diferenţă 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 substanţelor extractibile cu solvenţi – piei finite şi produse colagenice; cauciuc vulcanizat
Determining water solluble substances – Finished leathers
Determinarea substanţelor solubile în apă – Piei finite
Determining tanning substances – Synthetic and vegetable tans
Determinarea substanţelor tanante – Tananţi sintetici şi vegetali
Determining fat substances content – Sulphated oils
Determinarea conţinutului în substanţe grase – Uleiuri sulfatate
Determining ash – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea cenuşii – Piei finite şi produse colagenice; Tălpi şi încălţăminte 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 umidităţii şi a conţinutului de materii volatile – Piei finite şi produse colagenice; Tălpi şi încălţăminte 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 conţinutului de substanţă uscată – Materiale auxiliare pentru industria de pielărie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încălţăminte
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, feţe de încălţăminte de cauciuc
Determining outstanding total matter content – Used waters in the leather industry
Determinarea conţinutului 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 şi a cromului trivalent – Piei finite; Materiale auxiliare pentru industria de pielărie
Determining total nitrogen content and dermal substance – Finished leathers and collagen-based products
Determinarea conţinutului de azot total şi a substanţei dermice – Piei finite şi 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 conţinutului de substanţe extractibile cu eter de petrol – Ape uzate din industria de pielărie

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ LICHIDĂ ŞI GAZOASĂ

Determining certain azo dyes by high performance chromatography – Finished leathers
Determinarea anumitor coloranţi azoici prin cromatografie de înaltă performanţă – Piei finite
Determining pentachlorophenol content – Finished leathers
Determinarea conţinutului de pentaclorfenol – Piei finite
Determining formaldehyde content – Finished leathers
Determinarea conţinutului de formaldehidă – Piei finite

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROŞU)

Identifying PVC by infrared spectrometry – Footwear soles
Identificarea PVC prin spectrometrie în infraroşu – Tălpi încălţăminte

Physical-mechanical tests and chemical analyses not accredited by RENAR:
Încercări fizico-mecanice şi 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 şi a substanţelor organice din apă: determinarea nitriţilor, azotaţilor, cianurile totale, agenţi de suprafaţă ioni acizi, agenţi de suprafaţă neionici, indicele de fenil, fluor, fosfaţi, sulfaţi; sulfuri
Determining basic ions and organic substances in water: arsenic, aluminum, chrome VI, mercury, ammonium
Determinarea ionilor bazici şi a substanţelor 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, feţe de încălţăminte 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 şi nevulcanizate, tălpi şi feţe de încălţăminte din cauciuc

LEATHER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE

Determining water absorption under static conditions – Finished leathers
Determinarea absorbţiei de apă în condiţii statice – Piei finite
Determining apparent density – Finished leathers
Determinarea densităţii aparente – Piei finite
Determining bend resistance of upper and cracking index – Finished leathers
Determinarea rezistenţei la îndoire a feţei şi a indicelui de crăpare – Piei finite
Bend test – Finished leathers
Încercarea la îndoire – Piei finite
Contraction index – Leathers and furs to be processed and finished leathers and furs
Indice de contracţie – Piei şi blănuri în curs de prelucrare şi piei şi blănuri finite
Dye resistance to sweat – Finished leathers
Rezistenţa vopsirii la transpiraţie – Piei finite
Determining softness – Finished leathers
Determinarea moliciunii – Piei finite
Water absorption and desorption - Footwear. Insoles, insole covers
Absorbţia şi desorbţia apei – Încălţăminte, branţuri, acoperişuri de branţ
Tensile strength – Synthetic leathers
Rezistenţa la tracţiune – Piei sintetice
Tear resistance – Finished leathers
Rezistenţa la sfâşiere – Piei finite
Wool pulling resistance – Finished leathers with fur
Rezistenţa la smulgere a lânii – Piei finite cu blană

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

Determining elasticity – hard rubber
Determinarea elasticităţii – cauciuc vulcanizat
Determining tear resistance – hard rubber
Determinarea rezistenţei la sfâşiere – 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
Rezistenţa la compresie – materiale celulare flexibile
Linear contraction - Flexible cellular materials
Contracţia liniară – materiale celulare flexibile
Determining adherence to textiles – Hard rubber
Determinarea aderenţei la textile – cauciuc vulcanizat
Determining repeated bending resistance (De Mattia) – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate (De Mattia) – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Determining accelerated ageing resistance – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenţei 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 aderenţei stratului de acoperire – suporturi textile acoperite
Determining repeated bending resistance – covered textile bases
Determinarea rezistenţei 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 DESELNICU, *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

INSTRUCŢIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

Lucrările ştiinţifice se vor prezenta redacţiei spre publicare în limba română şi în limba engleză de către autorii români, şi în limba engleză de către autorii străini.

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

Formatul lucrărilor. Titlu. Titlul trebuie să descrie concis conţinutul 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 (instituţia), oraşul, ţara şi adresa de email (Centrat, font TNR 9). Se va indica autorul pentru corespondenţă cu adresa completă.

Rezumat: Un rezumat de 200-250 cuvinte va însoţi lucrarea (font TNR 8). Rezumatul trebuie să descrie conţinutul lucrării şi rezultatele obţinute.

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

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

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

Rezultate şi Discuţii. Această secţiune poate fi separată în două părţi. Se vor evita repetiţiile care nu sunt necesare.

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

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

Bibliografie. Referinţele bibliografice vor fi numerotate în lucrare şi listate în ordinea în care apar în text.

***Diagrame,* figuri şi fotografii.** Vor fi construite în aşa fel încât să fie uşor de înţeles şi 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 şi sfârşitul 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". Unităţile de măsură folosite (exprimate în Sistem Internaţional) trebuie prezentate explicit.

Formule, ecuaţii şi reacţii chimice. Vor fi numerotate cu cifre arabe, în paranteză mică în ordinea apariţiei, şi 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 şi univocă, să se conformeze pe cât posibil regulilor pentru nomenclatura în chimie, iar în text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice.

Referinţe bibliografice. Vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării, şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate; bibliografia va conţine şi 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, iniţiale prenume), titlul articolului, *titlul abreviat al periodicului*, **anul apariţiei**, numărul volumului, numărul ediţiei, paginile de început şi sfârşit ale articolului. Ex: Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.,* **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

În cazul în care referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi lucrarea care a fost consultată.

Citarea textelor din cărţi: numele şi prenumele (iniţiala) autorilor, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numele editorilor (dacă este cazul), localitatea, **anul apariţiei,** pagina (sau paginile) la care se face referirea.

Citarea brevetelor: numele tuturor autorilor (nume, iniţiale prenume), sau firmei, ţara şi numărul brevetului, **data.**

Manuscrisele se vor preda în format electronic la următoarea adresă, prin email:

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie – Încălţăminte (ICPI)

Str. Ion Minulescu nr. **93**., cod 030215, Bucureşti, România, Tel: +4021-323.50.60, Fax: +4021-323.52.80, E-mail: jlfjournal@gmail.com

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL MINISTERULUI EDUCAŢIEI, CERCETĂRII ŞI INOVĂRII DIN ROMÂNIA
AUTORITATEA NAŢIONALĂ PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ