# REVISION DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE Leather and Footwear Journal

December/ Decembrie 2011 Volume / Volumul 11 Issue / Ediția 4

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



#### **AIMS AND SCOPE**

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

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

#### JOURNAL SPONSORSHIP

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

#### COPYRIGHT

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

#### **ABSTRACTING AND INDEXING**

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

#### **SUBSCRIPTIONS**

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

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

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

#### CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

#### **SCOP SI OBIECTIVE**

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

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

#### SUPORT SI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educației, Cercetării și Inovării din România, Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică. Multumim pentru suport Confederatiei Asociatiilor Nationale ale Tăbăcarilor și Confecționerilor din Comunitatea Europeană - COTANCE, Belgia; Asociației Producătorilor de Piele și Blană din România, APPBR, România; Federației Patronale a Textilelor, Confecțiilor și Pielăriei -FEPAIUS, România.

#### COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLTĂMINTE

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

#### **INDEXARE**

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

#### ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE 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 Încălțăminte CUI 9342821

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

#### **CORESPONDENTĂ**

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

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

## EDITOR IN CHIEF Dr. Viorica 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 ADVISORY BOARD

### EDITORIAL ASSISTANT Dana Florentina GURAU

INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

#### 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. Dr. 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

#### **Dr. Dana DESELNICU**

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	
Gabriela CRACIUN Elena MANAILA Daniel IGHIGEANU	Wastewater treatment efficiency using polymeric materials obtained by electron beam irradiation as flocculants	Eficiența de epurare a unor ape reziduale cu materiale polimerice floculante obținute prin iradiere cu electroni accelerați	Efficacité du traitement des eaux usées à l'aide des floculants polymériques obtenus par l'irradiation d'électrons accélérés	267
Maria FICAI Ana STAN Mihai GEORGESCU Mihaela VILSAN Dana GURAU	I The influence of Infl montmorillonite on physical-asu RGESCU mechanical properties of me LSAN butadiene-co-acrylonitrile but AU rubber		L'influence de la montmorillonite sur les propriétés physico- mécaniques du caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile	279
Traian FOIASI	Cultural models in haute- couture fashion Part I - Influences in footwear design	Modele culturale în moda haute-couture Partea I - Influențe în creația încălțămintei	Les modèles culturels dans la mode haute couture Partie I - Des influences dans la création de chaussures	293
Mariana PASTINA Aura MIHAI Stan MITU	Boot 3D modelling and pattern making using CAD technology	Modelarea 3D și proiectarea cizmei cu ajutorul tehnologiei CAD	La modélisation 3D et la conception des bottes à l'aide de la technologie CAO	303
Gheorghe BOSTACA Sergiu-Adrian GUTA	Database for clean technologies in the leather industry	Bază de date pentru tehnologii ecologice în industria de pielărie	Base de données pour les technologies écologiques dans l'industrie du cuir	319
Madalina Georgiana ALBU IRINA TITORENCU	Biocompatibility study of collagen nerve conductors	Studiu de biocompatibilitate a conductorilor nervoși din colagen	Étude de biocompatibilité des conducteurs nerveux de collagène	327
	European Research Area	Spațiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	335
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	340
	National and International Events	Evenimente interne și internaționale	Evénements nationaux et internationaux	341
	Patents	Brevete de invenție	Brevets d'invention	345
	Editorial news	Apariții editoriale	Nouvelles éditoriales	346
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	347

# WASTEWATER TREATMENT EFFICIENCY USING POLYMERIC MATERIALS OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION AS FLOCCULANTS

# EFICIENȚA DE EPURARE A UNOR APE REZIDUALE CU MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE OBȚINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

#### Gabriela CRACIUN, Elena MANAILA, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania,

email: gabriela.craciun@inflpr.ro

#### WASTEWATER TREATMENT EFFICIENCY USING POLYMERIC MATERIALS OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION AS FLOCCULANTS

ABSTRACT. This paper presents the correlation between physico-chemical characteristics of some polymeric materials obtained by electron beam irradiation and their efficiency for waste water treatment. Flocculants are obtained by copolymerization of acrylamide and acrylic acid with electron beam irradiation and have the following characteristics: conversion coefficient C > 90%, residual monomer concentration  $M_r < 0.01\%$ , intrinsic viscosity  $\eta_{intr} > 6.5$ , linearity coefficient  $k_{H} < 0.5$  and good water solubility. The role of these materials is to induce an advanced coagulation process and thus to fit the quality indicators of wastewater within the limits imposed by legislation: Norm on the Conditions of Wastewater Discharge into the Local Sewerage Networks "NTPA-002/2005" and Norm Setting Limits on Effluent Pollution Load in Water Resources "NTPA-001/2005".

KEY WORDS: flocculant, electron beam, wastewater, polymers.

#### EFICIENȚA DE EPURARE A UNOR APE REZIDUALE CU MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE OBȚINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

REZUMAT. În această lucrare se prezintă corelația dintre caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice destinate epurării apelor reziduale obținute prin iradiere cu electroni accelerați și eficiența lor de epurare. Materiale polimerice floculante sunt obținute prin copolimerizarea acrilamidei și acidului acrilic prin iradiere cu electroni accelerați și prezintă următoarele caracteristici: coeficient de conversie C > 90%, concentrație de monomer rezidual M, < 0,01%, vâscozitate intrinsecă  $\eta_{intr.}$  > 6,5, coeficient de liniaritate  $k_H < 0,5$  și o bună solubilitate în apă. Rolul acestor materiale este acela de a induce un proces de coagulare avansată și astfel de a încadra indicatorii de calitate ai apelor reziduale în limitele impuse de legislația în vigoare: Normativul privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților "NTPA-002/2005" și Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor evacuate în resursele de apă "NTPA-001/2005".

CUVINTE CHEIE: floculant, electroni accelerați, ape uzate, polimeri.

#### EFFICACITÉ DU TRAITEMENT DES EAUX USÉES À L'AIDE DES FLOCULANTS POLYMÉRIQUES OBTENUS PAR L'IRRADIATION D'ÉLECTRONS ACCÉLÉRÉS

RÉSUMÉ. Cet article présente la corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques des matériaux polymères pour le traitement des eaux usées obtenus par irradiation aux électrons accélérés et leur traitement efficace. Les floculants polymères sont obtenus par copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide acrylique par l'irradiation aux électrons accélérés et possèdent les caractéristiques suivantes: le coefficient de conversion C > 90%, la concentration en monomères résiduels M, < 0,01%, la viscosité intrinsèque q<sub>int</sub>. > 6,5, le coefficient de linéarité kH < 0,5 et une bonne solubilité dans l'eau. Le rôle de ces matériaux est d'inciter un processus de coagulation avancée et donc d'encadrer les indicateurs d'eaux usées dans les limites imposées par la législation: Le normatif sur les conditions de rejet des eaux usées dans les réseaux d'égouts locaux "NTPA-002/2005" et Le normatif sur les limites de charge des effluents dans les ressources en eau" NTPA-001/2005". MOTS CLÉS: floculant, électrons accélérés, eaux usées, polymères.

# **INTRODUCTION**

The fact that water is the most important natural resource used by mankind defines the importance of purification before restoring it into the environment. The world population is increasing, while availability of potable water is decreasing. Although the relationship between water and land on the planet is 3/1, water is not easily accessible for the entire population. Moreover, the wastewater can not be restored in the environment with the quality that results from industrial activities. In order to meet the increased

# INTRODUCERE

Faptul că apa este cea mai importantă resursă naturală utilizată de omenire definește importanța purificării acesteia, înainte de reîntoarcerea ei în mediu. Populația lumii este în creștere, în timp ce disponibilitatea apei potabile este în scădere. Deși raportul dintre apă și uscat de pe planetă este de 3/1, apa nu este ușor accesibilă pentru toată populația. Mai mult decât atât, apele uzate nu pot fi readuse în mediu cu calitățile cu care ele rezultă din activitățile industriale. Pentru a respecta cerințele tot mai crescute

<sup>\*</sup> Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro requirements for drinking water or water used in industry or agriculture, it is necessary to treat wastewater and particularly the municipal sewage sludge and slimes and industrial effluents [1].

Wastewater contains solid particles with a wide variety of shapes, sizes, densities and composition. Specific properties of these particles affect their behavior in liquid phases, and thus, their removal capabilities. Many chemical and microbiological contaminants found in wastewater are adsorbed on or incorporated in the solid particles. Thus, removal of solid particles is essential for purification and recycling of both wastewater and industrial effluents. The removal of solid particles can be achieved by three methods: by gravitation, by coagulation, and by flocculation [1].

The simplest process of removing solid particles is by gravity. Solid particles have higher densities than water. However, fine particles with diameters on the order of 10 µm will not settle out of suspension by gravity alone in an economically reasonable amount of time. We note that particle sizes in emulsions are still smaller, 0.05-5 µm, hence the removal of particles from emulsions is even more difficult. The second process to remove solids, still widely used, is coagulation. Destabilization of colloidal suspensions occurs by neutralizing the electric forces that keep the suspended particles separated [1]. Aggregates formed in the coagulation process are small and loosely bound; their sedimentation velocities are relatively low – although higher than in gravity separation. Given the nature of the process, the results are strongly dependent on pH and its variations in treated water.

Flocculation is caused by the addition of minute quantities of chemicals known as flocculants. Both inorganic and organic flocculants are in use. Among the inorganic flocculants, salts of multivalent metals like aluminum and iron are applied most often at high concentrations [1]. Inorganic flocculants are used in very large quantities, leaving large amounts of sludge, and are strongly affected by pH changes. Organic flocculants are typically polymeric materials, natural or synthetic polymers. In contrast to inorganic ones, they are effective even in ppm concentrations. de apă potabilă sau apă utilizată în industrie sau agricultură, se impune necesitatea tratării apelor uzate și în special a nămolurilor rezultate din stațiile de epurare municipale și cele provenite din efluenții industriali [1].

Apele reziduale conțin particule solide cu o mare varietate de forme, dimensiuni, densități și compoziții. Proprietățile specifice ale acestor particule influențează comportamentul lor în fazele lichide și implicit capacitatea de îndepărtare. O serie de contaminanți chimici și biologici care se găsesc în apele uzate sunt adsorbiți sau încorporați în particulele solide. Astfel, esențial pentru purificarea și reutilizarea atât a apelor uzate, cât și a efluenților industriali, este eliminarea acestor particule solide. Îndepărtarea particulelor solide se poate realiza prin trei metode: gravimetric, prin coagulare și prin floculare [1].

Cel mai simplu proces de îndepărtare a particulelor solide este cel gravimetric. Particulele solide au o densitate mai mare decât a apei. Cu toate acestea, particulele fine, cu diametre de ordinul a 10 µm nu pot fi îndepărtate din suspensie doar gravimetric într-un timp rezonabil de mic. De notat este faptul că particulele aflate în suspensie pot fi și mai mici, de ordinul a 0,05-5 μm, prin urmare, îndepărtarea acestora din emulsie este mult mai dificilă. Al doilea proces de îndepărtare a particulelor solide utilizat pe scară largă este coagularea. Destabilizarea suspensiilor coloidale apare ca urmare a anihilării fortelor electrostatice ce mentin particulele în suspensie [1]. Agregatele formate în procesul de coagulare sunt mici și slab legate; viteza lor de sedimentare este relativ mică, dar mai mare decât în cazul separării gravimetrice. Având în vedere natura procesului, eficiența acestuia este puternic dependentă de pH si de variatiile acestuia în apa de tratat.

Flocularea se realizează prin adăugarea în cantități foarte mici a unor produse chimice cunoscute sub denumirea de floculanți. În acest moment se utilizează atât floculanți organici, cât și anorganici. Dintre floculanții anorganici, cei mai utilizați sunt sărurile polivalente de aluminiu și fier și de cele mai multe ori sunt utilizați în concentrații mari [1]. Din acest motiv, formează cantități mari de nămol și utilizarea lor este puternic influențată de schimbările de pH. Floculanții organici sunt polimeri, naturali sau de sinteză. Prin comparație cu floculanții anorganici, cei organici sunt eficienți chiar prin utilizarea lor în cantități foarte mici, de ordinul câtorva ppm. The acrylamide-based polymers and copolymers find the greatest utility in water clarification among the other polymeric flocculants due to the presence of hydrophilic amide pendant groups. Anionic acrylamide-based polymers derive their unique properties from the density and distribution of negative charges along the macromolecular backbone. Anionic functional groups can strongly interact with suspended charged particles [2]. The acrylamide copolymers are used [3-5] as coagulation aids for wastewater and potable water treatment (polyacrylamides with very low residual monomer contents).

This paper presents the physical-chemical properties of some acrylamide and acrylic acid-based flocculants obtained by electron beam irradiation, and effectiveness of these polymeric materials in the treatment of real wastewater from a wastewater treatment plant at a final edible oil factory.

# **EXPERIMENTAL**

## Materials for the Synthesis of AMD-AA Flocculants

In order to obtain flocculants, the following materials were used: acrylamide, acrylic acid, sodium chloride, sodium hydroxide, sodium formate which serves as chain transfer agent in the copolymerization process, and potassium persulfate, serving as initiator in the copolymerization process. All materials were purchased from E Merck, Romania. The following analytical reagents are used for characterization of polymeric flocculants: potassium bromide-potassium bromate KBr-KBrO<sub>3</sub> (solution 0.1N), hydrochloric acid HCl (solution 16%), potassium iodide KI (solution 20%), sodium thiosulphate Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (solution 1N), starch (solution 1%) and sodium nitrate (solution 1N).

#### Synthesis and Characterization of AMD-AA Flocculants

Acrylamide-acrylic acid copolymers (used as flocculants) were synthesized in aqueous solution by irradiation with electron beam [6-10]. 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 Polimerii și copolimerii pe bază de acrilamidă, față de alte materiale polimerice floculante, sunt utilizați pe scară largă în procesul de epurare a apelor, datorită prezenței pe catenă a grupărilor hidrofilice de tip amidă. Polimerii anionici pe bază de acrilamidă prezintă proprietăți unice datorită densității și distribuției de sarcini negative pe lanțul macromolecular. Grupările funcționale anionice pot interacționa puternic cu particulele aflate în suspensie [2]. Copolimerii acrilamidei sunt utilizați [3-5] ca adjuvanți de coagulare în tratarea apelor reziduale și potabilizarea apelor de suprafață (poliacrilamide cu conținut redus de monomer rezidual).

În această lucrare sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice floculante obținute pe bază de acrilamidă și acid acrilic prin iradiere cu electroni accelerați, precum și eficiența acestor materiale în epurarea unor ape reziduale reale provenite dintr-o stație de epurare finală de la o fabrică de ulei comestibil.

# PARTEA EXPERIMENTALĂ

# Materiale pentru sinteza floculanților pe bază de acrilamidă și acid acrilic

Pentru obținerea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următoarele materiale: acrilamidă, acid acrilic, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, formiat de sodiu cu rol de agent de transfer de lanț în procesul de copolimerizare și persulfat de potasiu cu rol de inițiator în procesul de copolimerizare. Toate materialele au fost achiziționate de la firma E Merck, România. Pentru caracterizarea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următorii reactivi: bromurăbromat de potasiu KBr-KBrO<sub>3</sub> (soluție 0.1N); acid clorhidric HCl (soluție 16%); iodura de potasiu KI (soluție 20%); tiosulfat de sodiu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (soluție 1N); amidon solubil (soluție 1%) și azotat de sodiu NaNO<sub>3</sub> (soluție 1N).

# Sinteza și caracterizarea floculanților pe bază de acrilamidă și acid acrilic

Copolimerii pe bază de acrilamidă-acid acrilic (cu rol de floculanți) s-au obținut în soluții apoase prin iradiere în câmp de electroni accelerați [6-10]. Experimentele de iradiere au fost efectuate cu o instalație experimentală compusă din următoarele: un accelerator liniar de electroni de 6,23 MeV și 75 mA (ALIN-10) și o monomer solution. Electron beam dose rate was fixed at 2.4 kGy/min in order to accumulate the working doses of 3 kGy [6-10].

For the obtained polymeric materials the following characteristics were determined: conversion coefficient (C<sub>c</sub>), residual monomer concentration (M<sub>r</sub>), intrinsic viscosity ( $\eta_{intr}$ ) and the linearity coefficient given by the Huggins' constant ( $k_{\mu}$ ). The conversion coefficient (C<sub>c</sub>) and the residual monomer concentration (M<sub>r</sub>) are determined based on the bromation reaction of the double-bond [11]. The intrinsic viscosity ( $\eta_{intr}$ ) and the Huggins' constant ( $k_{\mu}$ ) were determined by the viscosimetry method, using a Hoppler BH-2 [11].

#### **Flocculation Studies**

In many cases, organic flocculants are used as coagulation aids together with inorganic flocculants  $(Al_2(SO_4)_3, FeSO_4 \text{ and } Ca(OH)_2)$ . In order to demonstrate the efficiency of organic flocculants (AMD/AA) obtained by electron beam irradiation the effects of different classical treatments with inorganic flocculants and the effects of various combined treatments of inorganic flocculants and organic flocculants have been studied.

For real waste water treatment, our interest was focused upon the following quality indicators established by the Romanian Standard NPTA-002/2002 concerning the conditions for wastewater evacuation in the urban sewerage system: total suspended solids (TSS, mg  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>), fatty matter (substances extractible with petroleum ether) (FM, mg  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>), chemical oxygen demand by potassium permanganate method (CCO-Mn, mgO<sub>2</sub>  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>) and biochemical oxygen demand (BOD in mgO<sub>2</sub>  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>). Flocculation studies were carried out on wastewater taken from a vegetable oil and margarine plant, at room temperature (20-25°C) by the standard jar test [12, 13]. Beakers of 1000 mL capacity, each equipped with a variable speed agitator (0-100 rpm) were used. The work procedure was the following: in test beakers 500 mL of wastewater was taken. In the first stage, controlled amounts of inorganic flocculants were added and the mixture was stirred for 2 minutes at the speed of 100 rpm. In the second stage organic flocculants were added and the mixture was stirred for 5 minutes at the speed of 50 incintă de iradiere. Debitul dozei de electroni accelerați a fost fixat la 2,4 kGy/min în scopul de a acumula doze cuprinse între 2 kGy, 2,5 kGy și 3 kGy [6-10].

Pentru materialele polimerice obținute s-au determinat următoarele caracteristici: coeficientul de conversie ( $C_c$ ), concentrația de monomer rezidual ( $M_r$ ), vâscozitatea intrinsecă ( $\eta_{intr}$ ) și coeficientul de liniaritate dat de constanta lui Huggins ( $k_{H}$ ). Coeficientul de conversie ( $C_c$ ) și concentrația de monomer rezidual ( $M_r$ ) s-au determinat pe baza reacției de bromurare a dublei legături [11]. Vâscozitatea intrinsecă ( $\eta_{intr}$ ) și coeficientul de liniaritate dat de constante intrinsecă ( $\eta_{intr}$ ) și coeficientul de liniaritate ( $k_{H}$ ) s-au determinat prin metoda vâscozimetrică, utilizând vâscozimetrul Hoppler BH-2 [11].

#### Teste de floculare

În multe cazuri, floculanții organici sunt utilizați ca adjuvanți de coagulare împreună cu floculanții anorganici ( $Al_2(SO_4)_3$ , FeSO<sub>4</sub> și Ca(OH)<sub>2</sub>). Cu scopul de a demonstra eficiența de epurare a floculanților obținuți prin iradiere cu electroni accelerați, s-au experimentat diverse tratamente de epurare cu ajutorul floculanților anorganici prin comparație cu diverse tratamente combinate de floculanți anorganici și floculanți organici.

Pentru tratarea apelor reziduale reale, interesul nostru a fost îndreptat asupra următorilor indicatori de calitate stabiliți de normativul NPTA-002/2002 (normativ prin care sunt stabilite condițiile de evacuare a apelor uzate în sistemul de canalizare urban): materii în suspensie (MS, mg  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>), substanțe grase (substanțe extractibile cu eter de petrol) (SG, mg · dm<sup>-3</sup>), consumul chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn, mg  $O_2 \cdot dm^3$ ) și consumul biochimic de oxigen, (COD în mgO<sub>2</sub>  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>). Studiile de floculare au fost efectuate pe ape reziduale provenite de la o fabrică de ulei vegetal și margarină, la temperatura camerei (20-25°C), prin metoda standard de jar-test [12, 13]. Au fost utilizate pahare de laborator de capacitate de 1000 ml, fiecare echipat cu agitator cu viteză variabilă (0-100 rpm). Procedura de lucru a fost următoarea: în vasele de testare s-au adăugat 500 ml de apă reziduală. În prima etapă s-au adăugat cantități controlate de floculanți anorganici, iar amestecul a fost agitat timp de 2 minute la viteza de 100 rpm. În a doua etapă s-au adăugat floculanții organici, iar amestecul astfel obținut a mai fost agitat timp de 5 minute la viteza de 50 rpm. After that, the agitator was subsequently stopped and the wastewater was allowed to settle for 1 h. A measured volume of samples from each beaker (wastewater with and without polymeric flocculants) was taken to determine the following parameters: total suspended solids (STAS 6953-81), fatty matter (STAS 7587-66), chemical oxygen demand (STAS 6594-82) and biochemical oxygen demand (STAS 6560-82).

# **RESULTS AND DISCUSSIONS**

#### **Characterization of AMD-AA Flocculants**

Polyelectrolytes' water solubility and flocculation ability are strictly related to their physical and chemical characteristics such as: conversion coefficient (C<sub>c</sub>), residual monomer concentration (M,), intrinsic viscosity  $(\eta_{intr})$  and linearity coefficient expressed by Huggins' constant  $(k_{\mu})$ . Conversion coefficient  $(C_{c})$ , is the first important parameter in desired polyelectrolyte characterization 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.. This is particularly important because of the well known acrylamide toxicity in the monomer state. For the intrinsic viscosity,  $\eta_{intr}$ , we expected to obtain values over 6 dl/g, which means a linear polymer, without ramifications and with good water solubility. Regarding the linearity constant,  $k_{\mu}$ , we aim to obtain subunit values because only in this case water solubility and a high flocculation capability are ensured. Polyelectrolyte residual monomer concentration, M, has to be less than 0.05% 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.

Table 1 shows the chemical composition and the reaction conditions for obtaining flocculants by electron beam irradiation.

Table 2 shows the chemical characteristics of flocculants obtained by electron beam irradiation and used in flocculation studies.

rpm. După aceea, agitatorul a fost oprit, iar apele uzate astfel tratate au fost lăsate în repaus timp de 1 oră. Din fiecare pahar s-au luat cantități măsurate de apă tratată (cu și fără floculanți polimerici) pentru determinarea parametrilor: materii în suspensie (STAS 6953-81), substanțe grase (STAS 7587-66), consum chimic de oxigen (STAS 6594-82) și consum biochimic de oxigen (STAS 6560-82).

# **REZULTATE ȘI DISCUȚII**

#### Caracterizarea materialelor polimerice floculante

Solubilitatea în apă și capacitatea de floculare sau de adjuvant de coagulare ale polielectroliților sunt strict legate de caracteristicile fizico-chimice ale acestora, și anume: coeficientul de conversie (C.), concentrația de monomer rezidual (M,), vâscozitatea intrinsecă (n<sub>intr</sub>) și coeficientul de liniaritate exprimat cu ajutorul constantei lui Huggins (k<sub>4</sub>). Coeficientul de conversie, C, este primul parametru important prin care caracterizăm polielectrolitul pe care dorim să-l realizăm si trebuie să fie mai mare de 90%. Un coeficient de conversie mare este echivalent cu o eficiență ridicată de transformare a monomerilor în procesul de polimerizare și o reducere substanțială a concentrației de monomer rezidual, M. Acesta este un aspect deosebit de important, cunoscută fiind toxicitatea acrilamidei în stare de monomer. Pentru vâscozitatea intrinsecă,  $\eta_{intr}$ , dorim să obținem valori > 6 dl/g, acest lucru însemnând obținerea unui polimer liniar, fără ramificații, ce prezintă o bună solubilitate în apă. În ceea ce privește constanta de liniaritate,  $k_{\mu}$ , urmărim ca aceasta să prezinte valori subunitare deoarece numai atunci sunt asigurate solubilitatea și capacitatea ridicată de floculare. Concentrația de monomer rezidual M, 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, concentrația acrilamidei în apă tratată nu trebuie să depășească 0,1 g/l conform legislației în vigoare.

În Tabelul 1 sunt prezentate compoziția chimică și condițiile de reacție pentru obținerea floculanților prin iradiere cu electroni accelerați.

În Tabelul 2 sunt prezentate caracteristice chimice ale floculanților obtinuți și utlizați în testele de floculare.

Tabelul 1: Compoziția chimică și condițiile de reacție pentru obținerea floculanților prin iradiere cu electroni accelerați									
Polyelectrolyte code Cod polielectrolit	AMD/AA	[K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	[HCOONa]	[EDTA]	Irradiation dose <i>Doză iradiere</i> D (kGy)				
F-1	9:1	0.05	0.05	0.05	3 kGy				
F-2	9:1	0.05	0.1	0.05	3 kGy				
F-3	9:1	0.05	0.15	0.05	3 kGy				
E A	9:1	0.05	0.2	0.05	3 kGv				

Table 1: Chemical composition and the reaction conditions for flocculants obtaining by electron beam irradiation

Table 2: Chemical characteristics of flocculants Tabelul 2: Caracteristicile fizico-chimice ale floculantilor utilizati în teste

Polyelectrolyte code Cod polielectrolit	C <sub>c</sub> (%)	η <sub>intr</sub> .(dl/g)	k <sub>н</sub>	M <sub>r</sub> *10 <sup>-3</sup> (%)
F-1	97.07	6.85	0.30	4.97
F-2	- 100	7.40	0.53	0
F-3	100	8.48	0.44	0
F-4	100	9.31	0.19	0

#### **Results Obtained in Flocculation Tests**

The tested waste water is a part of easily loaded waste water, featuring not very high values for quality indicators: suspended solids (TSS: 74 mg  $\cdot$  dm<sup>3</sup>). chemical oxygen demand by potassium permanganate method (CCO-Mn: 191,9 mg  $O_2 \cdot dm^3$ ), biochemical oxygen demand (BOD: 80 mg O<sub>2</sub>  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>), but very high values of fatty matter (substances extractible with petroleum ether) (FM: 243 mg  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>). All these existing substances in waste water (especially fatty matter) form colloidal systems (liquid-solid heterogeneous systems, the dispersed particle diameter is less than 0.1 mm) which are generally stable systems, difficult or even impossible to separate by sedimentation. For these types of wastewater, the most commonly used inorganic flocculants are: ferrous sulphate (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) and aluminium sulphate (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  $\cdot$  18H<sub>2</sub>O), each in combination with calcium hydroxide (Ca (OH) 2). The role of calcium hydroxide is to accelerate the formation of agglomerates and settling of the formed precipitate.

#### Rezultate obținute în testele de floculare

Apa reziduală testată face parte din categoria apelor ușor încărcate, prezentând valori nu foarte ridicate pentru indicatorii de calitate determinați: materii în suspensie (MS: 74 mg · dm<sup>-3</sup>), consum chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn: 191,9 mg  $O_2 \cdot dm^3$ ), consum biochimic de oxigen (COD: 80 mgO<sub>2</sub>  $\cdot$  dm<sup>-3</sup>), dar valori foarte ridicate pentru substanțe grase (substanțe extractibile cu eter de petrol) (SG: 243 mg  $\cdot$  dm<sup>3</sup>). Toate aceste substante existente în apa de tratat (și în special substanțele grase) formează sisteme coloidale (sisteme eterogene lichid-solid, în care diametrul particulelor dispersate este mai mic decât 0,1 µm), care, în general, sunt sisteme stabile, greu sau chiar imposibil de separat prin sedimentare. Pentru aceste tipuri de ape uzate, floculanții anorganici cel mai des utilizați sunt: sulfatul feros (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) și sulfatul de aluminiu (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H2O), fiecare în combinație cu hidroxidul de calciu (Ca(OH)<sub>2</sub>). Rolul hidroxidului de calciu este acela de a accelera procesul de formare al flocoanelor și de decantare a precipitatului format. Acesta este This was the reason why we tested both classic treatments:

• treatment called classic 1 (TC-1):  $Al_2(SO_4)_3$  together with Ca(OH)<sub>2</sub>.

• treatment called classic 2 (TC-2):  $Fe(SO_4)$  together with Ca(OH)<sub>2</sub>.

To highlight the efficiency of flocculants obtained by accelerated electron irradiation, we treated wastewater samples in parallel by two methods:

with inorganic flocculants ((Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>):TC-1 and TC-2;

• with inorganic flocculants together with organic flocculants (based on AMD/AA): TC-1+F1 (or F2, F3 and F4) and TC-2+F1 (or F2, F3 and F4).

Table 3 presents the treatment types used in our study for wastewater treatment.

motivul pentru care am testat cele două sisteme clasice de epurare:

tratament clasic 1 (TC-1): Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> împreună cu
 Ca(OH)<sub>2</sub>;

• tratament clasic 2 (TC-2): Fe(SO<sub>4</sub>) împreună cu Ca(OH)<sub>2</sub>.

Pentru evidențierea eficienței floculanților obținuți prin iradiere cu electroni accelerați, am tratat în paralel probe de apă uzată prin două metode:

• cu floculanți anorganici  $((Al_2(SO_4)_3, FeSO_4 \ si Ca(OH)_2): TC-1 \ si TC-2;$ 

• cu floculanți anorganici împreună cu floculanți organici (pe bază de AMD/AA): TC-1+F1 (respectiv F2, F3 și F4) și TC-2+F1 (respectiv F2, F3 și F4).

În Tabelul 3 sunt prezentate tipurile de tratamente utilizate pentru tratarea probelor de apă uzată.

Treatment type Tip de tratament	Amounts of Cantitatea de j	inorganic floco (mg/l) floculanți anor (mg/l)	culants used, ganici utilizată,	Amou <del>nts of organic flo</del> cculant (AMD/AA) used (mg/l) Cantitatea de floculanți organici (AMD/AA) utilizată, (mg/l)		
	Al <sub>2</sub> (SU <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>			
TC-1	60	-	100	8		
TC-2	-	60	100	8		
TC-1+F-1	60	-	100	8		
TC-1+F-2	60	-	100	8		
TC-1+F-3	60	-	100	8		
TC-1+F-4	60	-	100	8		
TC-2+F-1	-	60	100	8		
TC-2+F-2	-	60	100	8		
TC-2+F-3	-	60	100	8		
TC-2+F-4	-	60	100	8		

Table 3: Wastewater treatment types used in the study Tabelul 3: Tipuri de tratamente utilizate în studiu

The results of conventional treatment application show that classic treatment TC-2 is more efficient than classic treatment TC-1. Thus, TSS are reduced by only 6.75% by applying TC-1 treatment, while by applying treatment TC-2 they are reduced by 18.91%. The results regarding CCO-Mn obtained by applying conventional treatments are 32.49% by applying TC-1 and 49.17% by applying TC-2. BOD quality indicator is less sensitive to conventional treatments, 0.37% by applying TC-1 and Rezultatele aplicării tratamentelor clasice arată că tratamentul clasic TC-2 este mult mai eficient decât tratamentul clasic TC-1. Astfel, MS sunt reduse cu 6,75% în urma utilizării tratamentului TC-1 și cu 18,91% în urma utilizării tratamentului TC-2. CCO-Mn este redus cu 32,49% după utilizarea TC-1 și cu 49,17% după utilizarea TC-2. COD este mai puțin sensibil la tratamentele convenționale, scăzând cu 0,37% în cazul

5.75% by applying TC-2. The most sensitive parameter to classical treatments is substances extractible with petroleum ether, 34.15% by applying classic 1 and 48.15% by applying classic 2.

From Figure 1 we cannot observe significant changes in terms of suspended solids, TSS removal after classical treatments application. A significant enhancement was obtained when the organic flocculant was added, especially when flocculant F-4 was used. The latter has the best physical and chemical properties:  $C_c$  (%) = 100%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 9.31 dl/g,  $k_{H}$  = 0.19 and  $M_r$ \*10<sup>-3</sup> (%) = 0. Also, note that although between flocculants F-3 and F-4 there are very small differences regarding only  $\eta_{intr.}$  and  $k_{H}$ , flocculant F-4 proved twice as effective in reducing suspended solids.

utilizării TC-1 și cu 5,75% în cazul utilizării TC-2. SG sunt reduse cu 34,15% în cazul aplicării TC-1 și cu 48,15% în urma aplicării TC-2.

Din Figura 1 se observă că tratamentele clasice nu aduc modificări semnificative indicatorului materiei în suspensie, MS. O modificare semnificativă s-a obținut atunci când s-au utilizat floculanții organici și în special în cazul folosirii floculantului F-4. Acesta din urmă are cele mai bune proprietăți fizico-chimice:  $C_c$  (%) = 100%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 9,31 dl/g,  $k_{H}$  = 0,19 și  $M_r$ \*10<sup>-3</sup> (%) = 0. De asemenea, se observă că, deși între floculanții F-3 și F-4 sunt diferențe foarte mici numai în ceea ce privește  $\eta_{intr.}$ și  $k_{H}$ , floculantul F-4 s-a dovedit a fi de două ori mai eficient în reducerea materiilor în suspensie.



Figure 1. "Total suspended solids" parameter according to the type of treatment applied Figura 1. Parametrul "materii în suspensie" în funcție de tipul de tratament aplicat

The quality indicator called chemical oxygen demand, CCO-Mn, is 40% lower after classic treatment application. However, the application of a combined treatment based on inorganic and organic flocculants, obtained by EB irradiation, raises organic substances reduction efficiency over 70%. As it can be seen from Figure 2, the most effective treatment to reduce CCO-Mn is based on the TC-1 toghether with organic flocculant F-1. The latter has the following physico-chemical characteristics:  $C_c$  (%) = 97.07%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 6.85 dl/g,  $k_{H}$  = 0.3 and  $M_r$ \*10<sup>-3</sup> (%) = 4.97; it was deliberately chosen as having more modest properties than the other three used in experiments.

Indicatorul consum chimic de oxigen, CCO-Mn, este cu 40% mai mic după aplicarea tratamentului clasic. Însă aplicarea unui tratament combinat pe bază de floculanți anorganici și organici obținuți prin iradiere cu EA ridică eficiența de reducere a substanțelor organice la peste 70%. Așa cum se poate vedea din Figura 2, cel mai eficient tratament de reducere a indicatorului CCO-Mn este cel în care s-a utilizat TC-1 alături de floculantul F-1. Acesta din urmă are următoarele caracteristici fizicochimice: C<sub>c</sub> (%) = 97,07%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 6,85 dl/g,  $k_{H}$  = 0,3 și  $M_r^*10^3$  (%) = 4,97, fiind în mod deliberat ales ca fiind cu proprietăți mai modeste față de ceilalți trei utilizați în experimente.



Figure 2. "Chemical oxygen demand, CCO-Mn" parameter according to the type of treatment applied Figura 2. Parametrul "consumul chimic de oxigen, CCO-Mn" în funcție de tipul de tratament aplicat

Regarding biochemical oxygen demand quality indicator BOD, Figure 3 shows that it is not improved after applying any of the two classic treatments. Only the combined use of TC-2 together with flocculant F-1 determines a reduction by almost 50% of BOD. This result indicates that flocculant F-1 is the best to reduce the load of raw water by organic substances.

În ceea ce privește indicatorul consum biochimic de oxigen (CBO₅), Figura 3 arată că acesta nu este deloc îmbunătățit după aplicarea niciunuia dintre cele două tratamente clasice. Numai în cazul utilizării combinate a TC-2 și a floculantului F-1 s-a constatat o reducere cu aproape 50% a indicatorului CBO₅. Acest rezultat indică faptul că polimerul nr. 1 este cel mai bun pentru reducerea încărcării cu substanțe organice a apei brute.



Figure 3. "Biochemical oxygen demand" parameter according to the type of treatment applied Figura 3. Parametrul "consumul biochimic de oxigen" în funcție de tipul de tratament aplicat



Figure 4. "Fatty matter" parameter according to the type of treatment applied Figura 4. Parametrul "substanțe grase" în funcție de tipul de tratament aplicat

Figure 4 shows that although quality indicator called substances extractible with petroleum ether, FM, is the most difficult to bring to the value established by law, in our case it was the most sensitive to the combined treatment based on inorganic and organic flocculants. The most efficient treatment proved to be the one in which TC-2 with flocculant F-4 was used. The physico-chemical properties of the latter are  $C_c$  (%) = 100%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 9.31 dl/g,  $k_{H}$  = 0.19 and  $M_r$ \*10<sup>-3</sup> (%) = 0 and it has been considered the best in terms of its characteristics. Applying this combined treatment led to a 90% reduction of the fatty matter quality indicator.

# CONCLUSIONS

The role of inorganic flocculants (obtained by EB irradiation) to induce an advanced coagulation process and thus to fit the quality indicators of wastewater within the limits imposed by legislation was proved by experiments on wastewater from an edible oil plant. Our research results demonstrated that flocculants with the same conversion coefficient CC, and residual monomer concentration  $M_r$ , but different intrinsic viscosity  $\eta_{intr}$  and Huggins' constant  $k_H$  give different

Figura 4 arată că, deși indicatorul de calitate substanțe extractibile cu eter de petrol, SG, este cel mai greu de adus la valoarea stabilită de legislația în vigoare, a fost în cazul nostru cel mai sensibil la aplicarea tratamentului combinat de floculanți anorganici și organici. Cel mai eficient tratament s-a dovedit a fi cel în care s-a utilizat TC-2 alături de polielectrolitul F-4. Caracteristicile fizico-chimice ale acestuia din urmă sunt C<sub>c</sub> (%) = 100%,  $\eta_{intr.}$  (dl/g) = 9,31 dl/g,  $k_{H}$  = 0,19 și M<sub>r</sub>\*10<sup>-3</sup> (%) = 0, acesta fiind considerat cel mai bun polielectrolit din punctul de vedere al caracteristicilor. Aplicarea acestui tratament combinat a condus la o reducere de 90% a indicatorului de calitate substanțe grase.

# CONCLUZII

Rolul floculanților organici (obținuți prin iradiere cu EA) de a induce un proces de coagulare avansată și astfel de a încadra indicatorii de calitate ai apelor reziduale în limitele impuse de legislația în vigoare a fost dovedit de către experimentele efectuate pe o apă reziduală provenită de la o fabrică de ulei comestibil. Rezultatele demonstrează că floculanți cu același coeficient de conversie, CC și același procent de monomer rezidual M<sub>r</sub>, dar cu valori diferite pentru vâscozitatea intrinsecă n<sub>int</sub> și constanta de liniaritate k<sub>H</sub>,

results for the same waste water quality indicators. After applying the classical treatment (TC-1 or TC-2) it was noticed that none of them has managed to perform a significant reduction of waste water quality indicators under discussion. But the combined use of the classic treatment TC-2 together with organic flocculants F-4 and F-1 achieve a significant reduction in three of the four quality indicators under discussion. Thus, for reduction of suspended solids quality indicator, the most effective treatment was the one in which the organic flocculant F-4 was used along with classic TC-2. The most efficient treatment for organic substances reduction was found to be the one based on the combination of flocculant F-1 with each of the two classical treatments, TC-1 for reduction of chemical oxygen demand (COD-Mn) and TC-2 for biochemical oxygen (BOD) reduction, respectively. From our past experience, the most difficult to comply with the limits of law is the indicator of fatty matter. None of the conventional treatments cannot achieve its reduction, but all combined treatments were shown to be highly efficient. The best result was obtained using classic treatment TC-2 together with flocculant F-4.

For industrial waste water treatment, the acrylamide-acrylic acid flocculants are used in the range of 4 to 8 g per 1 m<sup>3</sup> of waste water. A vegetable oil and margarine plant, which processes 100.000.000 kg per year of sunflower oil, produces about 1,260,000 m<sup>3</sup> per year waste water. The required quantity of organic flocculants (the acrylamide-acrylic acid copolymer) for remediation of waste water in this plant is in the range of 5,040-10,080 kg per year. Using this technology, this quantity can by achieved in a very short time span, from 2.8 h to 5.6 h.

dau rezultate diferite pentru aceiași indicatori de calitate urmăriți în epurarea apelor reziduale. În urma aplicării tratamentelor clasice (TC-1 sau TC-2), s-a observat că niciunul dintre ele nu a reușit să realizeze o reducere corespunzătoare a indicatorilor de calitate ai apei reziduale luate în discutie. Însă utilizarea combinată a tratamentului clasic TC-2 cu floculanții F-1, respectiv F-4 reuseste să realizeze o reducere mai mult decât semnificativă a trei din cei patru indicatori de calitate luati în discutie. Astfel, pentru reducerea indicatorului de calitate materii în suspensie, cel mai eficient tratament a fost cel în care s-a utilizat tratamentul clasic TC-2 alături de polielectrolitul nr. 4. Pentru reducerea substantelor organice cel mai eficient s-a dovedit a fi polielectrolitul organic nr. 1 alături de fiecare dintre cele două tratamente clasice, clasic 1 pentru reducerea indicatorului consum chimic de oxigen (CCO-Mn), respectiv clasic 2 pentru reducerea consum biochimic de oxigen (CBO<sub>5</sub>). Cel mai dificil de încadrat în limitele impuse de legislație este indicatorul substanțe grase. Niciunul dintre tratamentele clasice nu realizează o reducere a acestuia, însă toate tratamentele combinate s-au dovedit a fi extrem de eficiente. Cel mai bun rezultat a fost obtinut în cazul utilizării tratamentului clasic TC-2 alături de polielectrolitul F-4.

Pentru tratarea apelor reziduale industriale, floculanții pe bază de acrilamidă-acid acrilic sunt utilizați în cantități reduse, de ordinul l, de 4 până la 8 g per 1 m<sup>3</sup> de apă reziduală. O instalație de ulei vegetal și margarină, care prelucrează 100.000.000 kg pe an de ulei de floarea-soarelui, produce aproximativ 1.260.000 m<sup>3</sup> apă reziduală pe an. Cantitatea de floculanți organici (copolimeri acrilamidă-acid acrilic) necesară pentru remedierea apelor uzate din această instalație este în intervalul de 5.040-10.080 kg pe an. Această cantitate se poate obține folosind această tehnologie într-un timp foarte scurt, de la 2,8 h la 5,6 h.

# REFERENCES

- 1. Brostow, W., Lobland, H.E.H., Pal, S., Ram, P., Singh, R.P., Polymeric Flocculants for Wastewater and Industrial Effluent Treatment, J. Mater. Edu., 2009, 31, 3-4, 157-166.
- That, A., Agrawalt, S., Mishra, A., Rai, J.P., Synthesis, Characterization and Flocculation Efficiency of Poly(acrylamideco-acrylic acid) in Tannery Waste-water, *Iran. Polym. J.*, 2001, 10, 2, 85-90.
- 3. Edzwald, J.K., Water Sci. Technol., 1993, 27, 11, 21-35.
- 4. Fetting, J., Ratnaweera, H., Odegaard, H., Water Supply, 1991, 9, 19-26.
- 5. McCormick, C.L., Hester, R.D., Morgan, S.E., Safieddine, A.M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 8, 2124-2131.
- 6. Craciun, G., Manaila, E., Martin, D., Toader, D., Ighigeanu, D., *Materiale Plastice*, **2011**, 48, 2, 183-188.

- 7. Martin, D., Cirstea, E., Ighigeanu, D., Craciun, G., Oproiu, C., Iovu, H., Marin, G., Iacob, N., Nemtanu, M., Vacuum, 2005, 77, 4, 475-484.
- Mateescu, E., Craciun, G., Martin, D., Ighigeanu, D., Radoiu, M., Calinescu, I., Iovu, H., Advances in Microwave and Radio Frequency Processing, 8th International Conference on Microwave and High-Frequency Heating, 2006, 349-355.
- 9. Mateescu, E., Craciun, G., Ighigeanu, D., Ighigeanu, A., Radiat. Phys. Chem., 2002, 64, 5-6, 423-428.
- 10. Craciun, G., Manaila, E., Ighigeanu, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 2, 121-132.
- 11. Dimonie, M., Boghina, C., Cincu, C., Marinescu, M., Marinescu, N., Poliacrilamida, Technical Publishing House, Bucharest, **1986**, 35-36, 194-197.
- 12. Huck, P.M., Murphy, K.L., Lecair, B.P., Scavenging and Flocculation of Metal Bearing Waste Water Using Polyelectrolyte Waste Water, Technology Centre, Environmental Protection Service, Burlington, Canada, **1977**.
- 13. Greenberg, A.E., Treessel, R.R., Clesceri, L.S., Standard Methanol for the Examination of Water and Waste Water, 16th ed., American Public Health Association, Washington, **1985**.

# THE INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

# INFLUENȚA MONTMORILONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE CAUCIUCULUI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL

#### Maria FICAI<sup>1\*</sup>, Ana STAN<sup>2</sup>, Mihai GEORGESCU<sup>1</sup>, Mihaela VILSAN<sup>1</sup>, Dana GURAU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research and Development Institute for Textiles and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

<sup>2</sup> "Elie Carafoli" National Institute of Aerospace Research, 220 Iuliu Maniu Blvd., Bucharest, Romania, anastan@incas.ro

#### THE INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

ABSTRACT. The purpose of adding the commercial Cloisite 93A montmorillonite (clay modified with quaternary ammonium salt) in butadiene-co-acrylonitrile elastomer is to optimize physical and mechanical properties of the latter. Polymer composites were developed on a semi-industrial roll with strict observance of technological formulation and operating mode. To obtain maximum performance, an adequate dispersion of montmorillonite needs to be ensured in the elastomer mass. From composites samples were taken and subjected to physical and mechanical tests and from vulcanized samples immersions were done in different solvents to determine areas of use. Optimum curing times were determined by rheological analysis, using Monsanto rheometer (to determine temperature and the optimum curing time), blends were vulcanized in electric press (depending on the results obtained from rheogram analysis) and subjected to physico-mechanical tests (in normal state and in accelerated aging state) on a Teba dynamometer from Timisoara.

 ${\tt KEY WORDS: montmorillonite, but a diene-co-acrylonitrile rubber, physical-mechanical properties.}$ 

#### INFLUENȚA MONTMORILONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE CAUCIUCULUI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL

REZUMAT. Adăugarea montmorilonitului cu denumirea comercială Cloisite 93A (argilă modificată cu sare cuaternară de amoniu) în elastomerul butadien-coacrilonitril are ca scop optimizarea proprietăților fizico-mecanice a acestuia din urmă. Compozitele polimerice au fost realizate pe un valţ semi-industrial cu respectarea strictă a rețetei tehnologice și a modului de operare. Pentru a obține performanțe maxime, trebuie să se asigure o dispersare adecvată a montmorilonitului în masa elastomerului. Din compozitele realizate s-au prelevat probe care au fost supuse încercărilor fizico-mecanice și din probele vulcanizate sau efectuat imersii în diferiți solvenți pentru stabilirea domeniilor de utilizare. Timpii de vulcanizare optimi s-au determinat prin analiza reologică, cu ajutorul reometrului Monsanto (pentru stabilirea temperaturii și timpului optim de vulcanizare), amestecurile au fost vulcanizate în presa electrică cu platane (în funcție de rezultatele obținute din analiza reogramelor) și testate fizico-mecanic (stare normală și îmbătrânire accelerată) pe un dinamometru de tip Teba Timișoara. CUVINTE CHEIE: montmorilonit, cauciuc butadien-co-acrilonitril, proprietăți fizico-mecanice.

#### L'INFLUENCE DE LA MONTMORILLONITE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES DU CAOUTCHOUC BUTADIÈNE-CO-ACRYLONITRILE

RÉSUMÉ. En ajoutant de la montmorillonite commerciale Cloisite 93A (argile modifiée avec du sel d'ammonium quaternaire) à l'élastomère butadiène-coacrylonitrile on peut optimiser les propriétés physiques et mécaniques de ce dernier. Les composites polymères ont été développés sur un rouleau semi-industriel en respectant strictement la recette technologique et le mode de fonctionnement. Pour obtenir des performances maximales, on doit assurer une dispersion adéquate de la montmorillonite dans la masse élastomère. À partir des composites on a prélevé des échantillons qui ont été soumis aux essais physiques et mécaniques et les échantillons vulcanisés ont été immergés dans différents solvants afin de déterminer les domaines d'utilisation. Les meilleurs temps de vulcanisation ont été déterminés par analyse rhéologique, en utilisant le rhéomètre Monsanto (pour déterminer la température et le meilleur temps de vulcanisation), les mixtures ont été vulcanisés dans la presse électrique (en fonction des résultats obtenus par l'analyse rhéologique) et soumises aux essais physicomécaniques (état normal et vieillissement accéléré) sur un dynamomètre type Teba Timisoara.

MOTS CLÉS: montmorillonite, caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile, propriétés physiques et mécaniques.

# **INTRODUCTION**

The use of rubber blends is widespread, with the purpose of obtaining balanced quality/price properties, which an elastomer cannot offer by itself [1]. Adding mineral particles (carbon black, silica, mineral clays) to an elastomer has the effect of optimizing mechanical properties of the latter [2].

# **INTRODUCERE**

Utilizarea amestecurilor de cauciuc este larg răspândită, scopul fiind obținerea unor proprietăți echilibrate calitate/preţ, pe care un elastomer de sine stătător nu-l poate oferi [1]. Adăugarea particulelor de natură minerală (negru de fum, silice, argile minerale) într-un elastomer are ca efect optimizarea proprietăților mecanice a celui din urmă [2].

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Correspondence to: Maria FICAI, National Research and Development Institute for Textiles and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

The morphology of the reinforcing agent, particle size, structure and particularly the specific chemical surface area have a strong influence on the performances of the charged material [3].

Interactions leading to adsorption of polymer chains to the surface of particles can be either Van der Waals, or chemical interactions, by directly establishing weak links among elastomer molecules and the active surface of the particle or indirectly, by introducing a coupling agent into the reaction environment, namely difunctional molecules capable of creating a bridge between mineral particles and elastomer [4].

In the case of composites and layered silicate polymer nanocomposites, remarkable properties are obtained at a much lower volumetric ratio of reinforcing agent compared to conventional composite materials [5].

Butadiene-co-acrylonitrile rubber (NBR) is the elastomer used in manufacturing products with remarkable features regarding oils, gasoline, thermal stability, low abrasion and gas permeability [6].

Montmorillonite is a mineral clay with sandwich 2:1 structure (minerals from smectite class) consisting of an octahedral layer inserted between two tetrahedral layers (Figure 1) [7].

Morfologia agentului de ranforsare, dimensiunea particulei, structura și, în principal, aria suprafeței chimice specifice au o influență puternică asupra performanțelor materialului șarjat [3].

Interacțiunile care conduc la adsorbția lanțurilor polimerice pe suprafața particulelor pot fi de tip Van der Waals, sau de natură chimică, prin stabilirea directă de legături slabe între moleculele de elastomer și suprafața activă a particulei sau indirect, prin introducerea în mediul de reacție a unui agent de cuplare care reprezintă molecule bifuncționale capabile să creeze o punte între particulele minerale și elastomer [4].

În cazul compozitelor și nanocompozitelor de tip polimer-silicat stratificat, proprietăți remarcabile se ating la un raport volumetric mult mai mic de agent de ranforsare în comparație cu materialele compozite convenționale [5].

Cauciucul butadien-co-acrilonitril (NBR) este elastomerul care se utilizează la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistența la uleiuri, benzine, termostabilitate, o abraziune și o permeabilitate pentru gaze redusă [6].

Montmorilonitul este o argilă minerală cu structură tip sandwich 2:1 (minerale din clasa smectitelor) ce constă dintr-un strat octaedric introdus între două straturi tetraedrice (Figura 1) [7].



Figure 1. Structure of mineral clay 2:1 [7] Figura 1. Structura argilei minerale de tip 2:1 [7]

The thickness of a layer is approximately 1 nm, while the lateral sizes vary from 20 nm to approximately a few microns (Figure 2).

Grosimea unui strat este de aproximativ 1 nm, în timp ce dimensiunile laterale variază de la 20 nm până la aproximativ câțiva microni (Figura 2).



Figure 2. Structure of mineral clay (smectite) 2:1 [7] Figura 2. Structura argilei minerale (smectită) de tipul 2:1 [7]

Agglomeration of silicate layers leads to the occurrence of Van der Waals links between layers; this area is called inter-layer area or gallery. Isomorphic substitutions in the silicate layers (for instance,  $Al^{3+}$  is replaced by  $Mg^{2+}$  or  $Fe^{2+}$ ) generate a negative charge which is counterbalanced by cations in the space between layers. Usually, cations in the gallery are  $Na^+$  or  $K^+$ , which can be exchanged for various organic cations such as alkylammonium. Organic cations reduce the energy of the silicate surface and improve wettability with the polymer matrix, which increases compatibility of silicate with the polymer. Organic cations can possess various functional groups which react with the polymer to improve adhesion of inorganic phase with polymer matrix.

# **EXPERIMENTAL**

Experiments for obtaining composites based on butadiene-co-acrylonitrile rubber with montmorillonite and auxiliary materials were carried out on a high capacity roll with temperature adjustment and blend capacity of approx. 50 Kg.

# Materials

a) Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) with the following properties: acrylonitrile content of 34%, Mooney  $(100^\circ)$  viscosity 32±3, density 0.98 g/cm<sup>3</sup>.

b) Precipitated calcium carbonate used as inert

Aglomerarea straturilor silicatului conduce la apariția unor legături Van der Waals între straturi, zona aceasta fiind numită zonă dintre staturi sau galerie. Substituțiile izomorfe din straturile silicatului (de exemplu, Al<sup>3+</sup> este înlocuit de Mg<sup>2+</sup> sau Fe<sup>2+</sup>) generează o încărcare negativă ce este contrabalansată de cationii din spațiul dintre straturi. De obicei cationii din galerie sunt cei de Na<sup>+</sup> sau K<sup>+</sup>, ce pot fi schimbați cu diverși cationi organici precum alchilamoniul. Cationii organici micșorează energia suprafeței silicatice și îmbunătățesc umectabilitatea cu matricea polimeră, acest lucru mărind compatibilitatea silicatului cu polimerul. Cationii organici pot să dețină diverse grupări funcționale ce reacționează cu polimerul în vederea îmbunătățirii adeziunii fazei anorganice cu matricea polimeră.

# PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentările pentru realizarea compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu montmorilonit și materialele auxiliare s-au realizat pe un valț cu capacitate mare, cu posibilitate de reglare a temperaturii, cu capacitatea de amestec de cca. 50 Kg.

#### Materiale

a) Cauciuc butadien-acrilonitril (NBR) cu următoarele proprietăți: conținut acrilonitril 34%, vâscozitate Mooney (100°) 32±3, densitate 0,98 g/cm<sup>3</sup>.

b) Carbonat de calciu precipitat ca agent de

reinforcing agent as well as active reinforcing agents: montmorillonite commercially named Cloisite 93, a mineral clay of treated silicate type, of nanometric sizes, with layered structure having specific density of 1.8-2.0 g/cm<sup>3</sup>.

c) Vulcanization activators: precipitated zinc oxide ZnO (inorganic activator) with density of 5.5 (g/cm<sup>3</sup>), specific or active surface of 45-55 m<sup>2</sup>/g and stearin (organic activator) with the following properties: saponification value of 200 mg KOH /g·min, ester number of 5 mg KOH/g·max, and humidity of 0.5%.

d) Vulcanization accelerators Vulcacit Th (tetramethylthiuram disulphide) – is an ultra-fast accelerator and has the following characteristics and properties: density 1.40 g/cm<sup>3</sup>, melting point <146°C. Vulcacit D (diphenyl guanidine) – is a slow vulcanization accelerator with the following typical properties: density 1.19 g/cm<sup>3</sup>, melting point >145°C.

e) Antioxidants: N-isopropyl-N'-phenyl-pphenylendiamine (IPPD) with density of 1.1 g/cm<sup>3</sup>, freezing point <76.5°C.

f) Vulcanization agent: sulfur.

g) Organic plasticizer.

## Method

Polymeric composites based on butadiene-coacrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite filler were processed on a semi-industrial roll with processing capacity of 50 Kg, in the presence of activators and other necessary ingredients for rubber blends processed by vulcanization.

The specific parameters of the homogenization process are as follows:

• Cylinder rotational speed: 24 r/min.;

• Temperature of rolls: front roll:  $40\pm5^{\circ}C$  and back roll:  $35\pm5^{\circ}C$ .

The steps of processing butadiene-co-acrylonitrile rubber compounds with montmorillonite are presented below:

• Rubber is introduced on the roll (2-5 mm) and it is stirred until it becomes easy to process;

• ZnO and stearin are added;

• Technical grade CaCO<sub>3</sub>, paraffin oil, and montmorillonite are added and it is stirred until the

ranforsare precum și agenți de ranforsare activi: montmorilonit cu denumirea comercială Cloisite 93, o argilă minerală de tip silicat tratat, de dimensiuni nanometrice, cu structură în straturi și cu densitatea specifică de 1,8-2,0g/cm<sup>3</sup>.

c) Activatori de vulcanizare: oxid de zinc precipitat ZnO (activator anorganic) cu densitatea de 5,5 (g/cm<sup>3</sup>), cu suprafață specifică sau activă de 45-55 m<sup>2</sup>/g și stearină (activator organic) cu următoarele proprietăți: valoarea de saponificare de 200 mg KOH /g·min, indice de esterificare 5 mg KOH/g·max și umiditate de 0,5%.

d) Acceleratori de vulcanizare Vulcacit Th (disulfură de tetrametiltiuram) – un accelerator ultrarapid cu următoarele caracteristici și proprietăți: densitate 1,40 g/cm<sup>3</sup>, punct de topire <146°C. Vulcacit D (difenil guanidină) – un accelerator lent de vulcanizare cu următoarele proprietăți specifice: densitate 1,19 g/cm<sup>3</sup>, punct de topire >145°C.

e) Antioxidanți: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD) cu densitatea de 1,1 g/cm<sup>3</sup>, punct de congelare <76.5°C.

f) Agent de vulcanizare: sulf g) Plastifiant organic.

# Metodă

Compozitele polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu şarjă de tip montmorilonit au fost prelucrate pe un valţ semiindustrial cu capacitatea de prelucrare 50 Kg, în prezenţa activatorilor şi a altor ingrediente necesare amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare.

Parametrii specifici procesului de omogenizare sunt următorii:

• Viteza de rotație a cilindrilor: 24 r/min.;

• Temperatura rolelor valţului: rola din faţă: 40±5°C şi rola din spate: 35±5°C.

Modul de lucru pe valţ la realizarea compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu montmorilonit este următorul:

• Se introduce cauciucul pe valţul strâns (2-5 mm) și se amestecă până devine ușor de prelucrat;

• Se adaugă ZnO și stearină;

• Se adaugă CaCO<sub>3</sub> tehnic, uleiul parafinic, montmorilonitul și se amestecă până când amestecul blend becomes completely homogenous at the temperature of 40°C;

• IPPD antioxidant + polyethylene glycol (PEG 4000) are added and the blend is cut until homogenization;

• Roll temperature is lowered to room temperature and sulfur as vulcanization agent is added, together with vulcanization accelerators Vulcacit Th (tetramethylthiuram disulphide) and Vulcacit D (diphenyl guanidine), and the blend is refined.

Order of introducing materials and processing time of composites obtained are presented in Table 1.

devine perfect omogen la temperatura de 40°C;

• Se adaugă antioxidantul IPPD + polietilenglicol (PEG 4000) și se taie amestecul până la omogenizare;

• Se scade temperatura valţului la temperatura camerei şi se adaugă sulf ca agent de vulcanizare şi acceleratorii de vulcanizare Vulcacit Th (disulfură de tetrametiltiuram) şi Vulcacit D (difenil guanidină) şi se rafinează.

Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț a compozitelor realizate sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Order and processing time for compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite filler Tabelul 1: Ordinea și timpii de prelucrare a compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu șarjă de tip montmorilonit

No. <i>Nr.crt</i> .	Order of introduction Ordinea de introducere	Material processing time (minutes) Timpii de prelucrare a materialelor (minute)
1.	Rubber <i>Cauciuc</i>	35
2.	ZnO + stearin ZnO + stearină	15
3.	CaCO <sub>3</sub> + paraffin oil + montmorillonite CaCO <sub>3</sub> + ulei parafinic + montmorilonit	30-35
4.	IPPD Antioxidant + polyethylene glycol (PEG 4000) Antioxidant IPPD + polietilenglicol (PEG 4000)	10
5.	Sulfur + Vulcanization accelerator s Vulcacit Th and D Sulf + Acceleratorii de vulcanizare Vulcacit Th și D	14
6.	Refinement <i>Rafinare</i>	7-10
7.	Total	111 - 119

Experiments were conducted by varying the amount of montmorillonite reinforcing agent (0-7% in relation to elastomer quantity).

# Obtaining samples for quality control of blend

In order to obtain plates to determine physicalmechanical indicators (normal state and accelerated ageing) and wear resistance, samples were taken from the polymeric compounds obtained at semi-industrial level, with the following dimensions: Experimentările au fost realizate prin varierea cantității de agent de ranforsare de tip montmorilonit (0-7% raportat la cantitatea de elastomer).

# Realizarea epruvetelor pentru controlul calitativ al amestecului

Pentru a se obține plăci pentru determinarea indicatorilor fizico-mecanici (stare normală și îmbătrânire accelerată) și a rezistenței la uzură s-au prelevat probe din compozitele polimerice realizate semi-industrial, la următoarele dimensiuni:

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

Plates were obtained in an electric press, using the method of compression at a temperature of 160°C and time values depending on results obtained from rheological analysis.

Stages and working conditions to obtain plates

• Pressing with 200 Pa pressure – depending on rheological values (approximately 15 min);

• Cooling with pressure of 200 Pa-3 min.

#### Quality control of rubber plates reinforced with fillers

• Rheological indexes – temperature and optimal vulcanization time are determined according to SR ISO 3417:1997;

Physical-mechanical indexes:

normal state, determined according to SR ISO 37:2010;

- accelerated ageing 70°C x 168 h, SR ISO 188:2007;

• Determining behaviour to immersion in liquid environment is determined according to SR EN ISO 20344/2004.

# **RESULTS AND DISCUSSIONS**

After a stabilization of compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite at room temperature, these were subjected to physical-mechanical tests (normal state and accelerated ageing).

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

Obţinerea plăcilor s-a realizat într-o presă electrică, prin metoda compresiei, între platanele acesteia, la o temperatură de 160°C şi valori de timp în funcție de rezultatele obţinute în urma analizei valorilor din reograme.

#### Etapele și condițiile de lucru pentru realizarea plăcilor

• Presare cu presiunea de 200 Pa – în funcție de valorile reologice (aproximativ 15 min);

• Răcire cu presiunea de 200 Pa – 3 min.

#### Controlul calitativ al plăcilor din cauciuc ranforsat cu șarje

 Indici reologici – temperatura şi timpul optim de vulcanizare şi se determină conform SR ISO 3417:1997;

• Indici fizico-mecanici:

– stare normală și se determină conform SR ISO 37:2010;

– îmbătrânire accelerată 70°C x 168 h, SR ISO 188:2007;

• Determinarea comportării la imersie în medii lichide se determină conform SR EN ISO 20344/2004.

# **REZULTATE ȘI DISCUȚII**

După o stabilizare a compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsate cu montmorilonit la temperatura camerei, acestea au fost supuse încercărilor fizico-mecanice (stare normală și îmbătrânire accelerată).

Name of material Denumirea materialului	MU <i>UM</i>	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Butadiene-co-acrylonitrile rubber Cauciuc butadien-co-acrilonitril	kg	40	40	40	40
Stearin Stearină	kg	0.80	0.80	0.80	0.80
Zinc oxide <i>Oxid de zinc</i>	kg	2	2	2	2
Calcium carbonate Carbonat de calciu	kg	10	10	10	10
Montmorillonite <i>Montmorilonit</i>	kg	0	0.40	1.2	2.8
Paraffin oil <i>Ulei parafinic</i>	kg	4	4	4	4
IPPD antioxidant Antioxidant IPPD	kg	1.2	1.2	1.2	1.2
Sulfur <i>Sulf</i>	kg	0.80	0.80	0.80	0.80
Th accelerator Accelerator Th	kg	0.64	0.64	0.64	0.64
D accelerator Accelerator D	kg	0.08	0.08	0.08	0.08
PEG 4000	kg	0.24	0.24	0.24	0.24
Total	kg	59.76	60.16	60.96	62.56

Table 2: Butadiene-co-acrylonitrile rubber blends with montmorillonite as reinforcing agent Tabelul 2: Amestecuri de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu material de ranforsare de tip montmorilonit Table 3: Physical-mechanical characterization of butadiene-co-acrylonitrilerubber blends reinforced with montmorillonite

Tabelul 3: Caracterizarea fizico-mecanică a amestecurilor de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsate cu montmorilonit

Parameters Parametri	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Determining Shore A hardness, °Sh A Determinarea durității Shore A, °Sh A SR ISO 7619-1:2010	47	47	50	52
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12
100% modulus, N/mm <sup>2</sup> <i>Modul 100%, N/mm</i> <sup>2</sup> ISO 37:2005	0.81	0.83	1.4	1.7
Tensile strength, N/mm <sup>2</sup> (a) <i>Rezistență la rupere, N/mm<sup>2</sup> (a)</i> ISO 37:2005	2.4	2.8	2.8	3.7
Elongation at break, % (a) <i>Alungire la rupere, % (a)</i> ISO 37:2005	347	300	300	320
Residual elongation, % (a) <i>Alungire remanentă, % (a)</i> ISO 37:2005	7	8	6	10
Tear strength, N/mm (a) <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm (a)</i> SR EN 12771:203	9.5	11.5	12.5	22.5
Density, g/cm <sup>3</sup> (a) <i>Densitate, g/cm<sup>3</sup> (a)</i> ISO 2781:2008	1.2	1.16	1.17	1.17

Table 4: Accelerated ageing at 70°C X 168 h, ISO 188:2007 of butadiene-co-acrylonitrile rubber blends reinforced with montmorillonite Tabelul 4: Îmbătrânirea accelerată la 70°C X 168 h, ISO 188:2007 a amestecurilor de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsate cu montmorilonit

Parameters Parametri	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Hardness, °Sh A (a) <i>Duritate, °Sh A (a)</i> SR ISO 7619-1:2004	47	49	52	54
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12
100% modulus, N/mm <sup>2</sup> <i>Modul 100%, N/mm<sup>2</sup></i> ISO 37:2005	0,81	0,83	1,4	1,7
Tensile strength, N/mm <sup>2</sup> <i>Rezistenţă la rupere, N/mm<sup>2</sup></i> ISO 37:2005	2,4	2,8	2,8	3,7
Elongation at break, % <i>Alungire la rupere, %</i> ISO 37:2005	347	300	300	320
Residual elongation, % Alungire remanentă, % ISO 37:2005	6	8	6	10
Tear strength, N/mm Rezistență la sfâșiere, N/mm SR EN 12771:2003	10.5	12.5	18	23.5
Hardness, °Sh A (a) <i>Duritate, °Sh A (a)</i> SR ISO 7619-1:2004	47	47	50	52
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12



Figure 3. Hardness variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity in normal state Figura 3. Variația durității în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, în stare normală



Figure 5. Tear strength variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity in normal state Figura 5. Variația rezistenței la sfâșiere în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, în stare normală



Figure 4. Hardness variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity, accelerated ageing 70°C x 168h Figura 4. Variația durității în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, la îmbătrânire accelerată 70°C x 168h



Figure 6. Tear strength variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity, accelerated ageing 70°C x 168h Figura 6. Variația rezistenței la sfâșiere în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, la îmbătrânire accelerată 70°C x 168h Tables 2-4 and Figures 3-6 present formulations of selected compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber and the results of physical-mechanical tests after thermal processing.

#### Results

- tensile strength – lower by approx. 2% compared to that of vulcanized rubber soles;

- wear – situated in standard values; wear values are lower than those imposed, 197-152 mm<sup>3</sup> compared to the standard value of 300 mm<sup>3</sup>, values decreasing proportionally with the increase of filler amount;

- resistance to repeated bending, at room temperature; cracking does not occur after the maximum number of bends imposed by the standard, of 90.000 cycles with the De Mattia device.

 resistance to thermal-oxidative ageing (7 days at 70°C) – manifests by maintaining values for hardness, elongation, tensile and tear strength.

- density – a reduction of specific weight is found, appreciable when processing finished products.

The obtained blends were also analyzed in terms of behaviour after immersion in various working environments, acids, bases, solvents such as: toluene, isooctane, hydrochloric acid, sodium hydroxide, acetic acid and ammonium hydroxide; results are presented in Table 5. Tabelele 2-4 și Figurile 3-6 se prezintă recepturile compoundurilor selecționate pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și rezultatele încercărilor fizicomecanice după procesare termică.

#### Rezultate

- rezistența la rupere – mai mică cu cca. 2% față de cea a tălpilor din cauciuc vulcanizat;

 - uzura – se încadrează în standard, valorile fiind mai mici decât cele impuse, 197-152 mm<sup>3</sup> față de valoarea standard 300 mm<sup>3</sup>, valorile scăzând proporțional cu creşterea cantității de şarjă;

- rezistența la flexiuni repetate, la temperatura camerei, apariția fisurii, nu apare fisura după numărul maxim de flexiuni impus de standarde, 90.000 cicli cu aparatul De Mattia.

 - rezistenţa la îmbătrânire termooxidantă (7 zile la 70°C) – se manifestă prin menţinerea valorilor pentru duritate, alungire, rezistenţă la rupere şi sfâşiere.

- densitatea – se constată o micșorare a greutății specifice, fapt apreciabil la prelucrarea produselor finite.

Amestecurile realizate s-au analizat și din punctul de vedere al comportamentului după imersie în diverse medii de lucru, acizi, baze, solvenți, precum: toluen, izooctan, acid clorhidric, hidroxid de sodiu, acid acetic și hidroxid de amoniu, rezultatele prezentându-se în Tabelul 5.

Immersion environment	NMM1		NMM2		NMM3		NMM4	
Mediu de imersie	DM	DV	DM	DV	DM	DV	DM	DV
Toluene <i>Toluen</i>	170	195	167	189	153	171	149	169
lso-octane <i>Izo-octan</i>	-2.1	-15	-3.3	-20	-8	-27	-14	-32
Hydrochloric acid Acid clorhidric	-17	-52	-15	-42	-14	-25	-13	-9
Sodium hydroxide <i>Hidroxid de sodiu</i>	-3	-1.5	-2.8	-1.9	2.5	8	2	12
Acetic acid <i>Acid acetic</i>	24	19	26	16	29	26	34	32
Ammonium hydroxide Hidroxid de amoniu	2.1	-14	3.4	-18	4.1	-21	6.1	-29
Sumparo oil Ulei Sumparo	29	35	23	54	20	35	15	17

Table 5: Immersions of butadiene-co-acrylonitrile rubber compounds with montmorillonite filler Tabelul 5: Imersii ale amestecurilor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu șarjă de tip montmorilonit

It is found that all polymer compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite show resistance to immersion in isooctane (±15), in strong and weak acids and bases, as well as in mineral oils.

From the presented data, it is confirmed that butadiene-co-acrylonitrile rubber blends charged with montmorillonite have optimal characteristics for vulcanized footwear for general purposes and for use under water and mud conditions. Blends can also be used in the food industry and for gaskets and parts used in normal working conditions, and due to their resistance to immersion in isooctane, acids and bases, the areas of application are extended by using the products made of these polymer structures in aggressive environments. Se constată că toate compozitele polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsat cu montmorilonit rezistă la imersie în izooctan (±15), în acizi și baze tari și slabe, precum și în uleiuri minerale.

Din datele prezentate, se confirmă că amestecurile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitil şarjate cu montmorilonit prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțămintei vulcanizate pentru uz general și în condiții de apă și noroi. Amestecurile mai pot fi folosite în industria alimentară și pentru garnituri și repere utilizate în condiții normale de lucru, iar datorită rezistenței la imersie în izooctan, acizi și baze, aria domeniilor de utilizare se extinde prin utilizarea produselor procesate din aceste structuri polimerice în medii agresive.

# CONCLUSIONS

The paper presents the development of composite materials based on butadiene-coacryonitrile elastomer with varied montmorillonite quantities obtained on a semi-industrial roll.

As a result of the analysis of values obtained in physical-mechanical tests, it is confirmed that polymeric compounds containing montmorillonite have optimized values of properties (hardness, tensile and tear strength) compared to the control blend, which does not contain reinforcing agent, due to interactions occurring between elastomer molecules and filler particle surface. It is also noticed that density is inversely proportional to the increase of montmorillonite amount.

The obtained blends were also analyzed in terms of behaviour in various working environments, finding that all polymer compounds based on butadiene-coacrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite show resistance to immersion in isooctane (±15), in strong and weak acids and bases, as well as in mineral oils.

From the presented data, it is confirmed that butadiene-co-acrylonitrile rubber blends charged with montmorillonite have optimal characteristics for vulcanized footwear for general purposes and for use under water and mud conditions, in the food industry for gaskets and parts used in normal working conditions.

# CONCLUZII

Lucrarea prezintă realizarea unor materiale compozite pe bază de elastomer butadien-coacrilonitril cu cantități variate de montmorilonit obținute pe un valț semi-industrial.

În urma analizei valorilor obținute la testele fizico-mecanice se confirmă că materialele compozite polimerice care conțin montmorilonit prezintă valori ale proprietăților (duritate, rezistență la rupere și sfâșiere) optimizate față de amestecul martor, care nu conține agent de ranforsare, datorită interacțiilor care au loc între macromoleculele de elastomer și suprafața particulei de șarjă. Se observă totodată că densitatea este invers proporțională cu creșterea cantității de montmorilonit.

Amestecurile obținute au fost analizate și din punctul de vedere al comportamentului în diferite medii agresive de lucru, constatându-se că toate structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-coacrilonitrilic ranforsat cu montmorilonit rezistă la imersie în izooctan (±15), în acizi și baze tari și slabe, precum și în uleiuri minerale.

Din datele prezentate, se afirmă că amestecurile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şarjate cu montmorilonit prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțămintei vulcanizate pentru uz general, apă și noroi, în industria alimentară, garnituri și repere utilizate în condiții normale de lucru.

# REFERENCES

- 1. Nesterov, A.E., Lipatov, Y.S., Horichko, V.V., Ignatova, T.D., Macromol. Chem. Phys., 1998, 199, 2609.
- 2. Kraus, G., Interactions between Elastomers and Reinforcing Fillers, in Reinforcement of Elastomers, New York, **1965**, Wiley: New York, 125-152.
- 3. Bokobza, L., *Macromol. Mater. Eng.*, **2004**, 289, 607.
- 4. Essawy, H., El-Nashar, D., The Use of Montmorillonite as a Reinforcing and Compatibilizing Filler for NBR/SBR Rubber Blend, *Polym. Test.*, **2004**, 23, 803-807.
- Hasegawa, N., Usuki, A., Arranged Microdomain Structure Induced by Clay Silicate Layers in Block Copolymer-Clay Nanocomposites, *Polym. Bull.*, 2003, 51, 77-83.

- 6. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological Bases for Processing Elastomers, **1974**, Technical Publishing House, Bucharest.
- 7. Lira, Y.T., Parkt, O., Microstructure and Rheological Behavior of Block Copolymer/Clay Nanocomposites, *Korean Chem. Eng.*, **2001**, 18, 1, 21-25.

# CULTURAL MODELS IN HAUTE-COUTURE FASHION PART I - INFLUENCES IN FOOTWEAR DESIGN

# MODELE CULTURALE ÎN MODA HAUTE-COUTURE PARTEA I - INFLUENȚE ÎN CREAȚIA ÎNCĂLȚĂMINTEI

#### Traian FOIASI<sup>\*</sup>

INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, email: icpi@icpi.ro

#### CULTURAL MODELS IN HAUTE-COUTURE FASHION PART I - INFLUENCES IN FOOTWEAR DESIGN

ABSTRACT. Fashion is a vital process for the society, it is a state of mind which penetrates and even leads the main sectors of production, affirmation, and culture of human collectivity. On the evolutionary scale, eras have been and are still marked by "fashion" in architecture, furniture, painting, literature, philosophy, science, all these generating in their turn cultural models. Everywhere fashion is the expression of restlessness, an innovative, stimulating and guiding spirit of life force. The ephemeral nature of this expression refers particularly to the nonconformist spirit of fashion, through which the natural integration in the periodical and transient phenomenality of the concrete becomes global. The structure of the fashion spirit is important and complex, dependent on both the intimacy and originality of the society, with culture levels, with collective psychology, but also involving certain degrees of sensitivity, intelligence, voluntary behaviour, correlated with the entire axiology of ethics, esthetics, ideology, and science of the ages. Each time period in history, each people, each nation, each stage in society development have involved a succession of forms and contents which have configured as many "fashion" states conquered, lived, which have become cultural models. The paper presents cultural models and their influence on footwear fashion.

KEY WORDS: cultural models, style, accessories, creation, footwear.

#### MODELE CULTURALE ÎN MODA HAUTE-COUTURE PARTEA I - INFLUENȚE ÎN CREAȚIA ÎNCĂLȚĂMINTEI

REZUMAT. Moda este un proces socialmente vital, este o stare de spirit care penetrează și chiar conduce principalele sectoare de producție, de afirmare, de cultură ale colectivităților umane. Pe epoci, evolutiv, au exista și va exista "modă" în arhitectură, mobilier, pictură, literatură, filozofie, știință, toate acestea generând la rândul lor modele culturale. Pretutindeni moda este expresia neastâmpărului, spirit novator, stimulator și orientator al elanului vital. Efemeritatea acestei expresii se referă tocmai la spiritul anticonformist al modei, anticonformism prin care integrarea firească în fenomenalitatea periodică și trecătoare a concretului devine mondială. Structura spiritului modei este importantă și complexă, dependentă fiind atât de intimitatea și originalitatea infrastructurii societății, corelată cu evoluția modului de producție materială, cu raporturile dintre categoriile și clasele de oameni ai societății, cu nivelurile de cultură, cu psihologia colectivă, dar implicând și anumite grade de sensibilitate, de inteligență, de comportament voluntar, corelată cu întreaga axiologie etică, estetică, ideologică, științifică a epocilor. Fiecare răstimp istoric, fiecare popor, națiune, fiecare etapă din devenirea societăților au implicat o succesiune de forme și conținuturi care au configurat tot atâtea stări de "modă" cucerite, trăite, devenite modele culturale. Lucrarea prezintă modele culturale și influența lor asupra modei în încălțăminte. CUVINTE CHEIE: modele culturale, stil, accesorii, creație, încălțăminte.

#### LES MODÈLES CULTURELS DANS LA MODE HAUTE COUTURE PARTIE I - DES INFLUENCES DANS LA CRÉATION DE CHAUSSURES

RÉSUMÉ. La mode est un processus socialement vital, un état d'esprit qui pénètre et même conduit les principaux secteurs de production, de l'affirmation de la culture des communautés humaines. Sur l'échelle évolutive, les époques ont été et sont encore marqués par la «mode» dans l'architecture, le mobilier, la peinture, la littérature, la philosophie, la science, et toutes celles-ci ont généré des modèles culturels. Partout la mode est une expression de l'impatience, un esprit d'innovation, stimulant et dirigeant l'élan vital. L'impermanence de cette expression se réfère précisément à l'esprit anticonformiste de la mode, l'anticonformisme par l'intermède duquel l'intégration naturelle dans la phénoménalité périodique et transitoire du concret devient mondiale. La structure de l'esprit de la mode est importante et complexe, dépendante de l'intimité et l'originalité de l'infrastructure de la société, en corrélation avec l'évolution du mode de production des matériaux, la relation entre les catégories et les classes de personnes de la société, les niveaux de culture, la psychologie collective, mais impliquant aussi certains degrés de sensibilité, d'intelligence, le comportement volontaire, en corrélation avec tous les axiologies éthiques, esthétiques, idéologiques, scientifiques de tous âges. Chaque période dans l'histoire, chaque peuple, chaque nation, chaque étape du développement des sociétés ont impliqué une succession de formes et de contenus qui ont configuré de nombreux états de la «mode» conquis, vécus, devenus des modèles culturels. Cet article présente les modèles culturels et leur influence sur la mode dans la chaussure.

MOTS CLÉS: modèles culturels, style, accessoires, création, chaussures.

\* Correspondence to: Traian FOIASI, INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, email: icpi@icpi.ro

# HAUTE-COUTURE, HISTORY AND UPDATE

The paper proposes to decrypt elements which make up the world of *haute-couture*, history and update, verbal and non-verbal communication theory, the social dimension of fashion, of colour in fashion, of materials specific for a world with an intrinsic tendency aided by handcrafting and high-tech. All these are inspired by various cultures and in their turn assert themselves as cultural models.

Haute-couture creations are an art, a practical art, a plastic art, as they have been throughout their history. Many of the sciences we have today have started as arts, and have remained arts, enjoying as well a strong theoretical and scientific base, thus enhancing creativity [1, 2].

Fashion in its superior content is a product of visionary artists, with elevated and yet realistic tastes, spirits capable of pertinent intuitions and endowed with creative potential. As a show-generating art, fashion also possesses and carries the ineffable play of beauty as a law of nature, to whom people owe rituals, exceptional states of mind which become cultural models.

# CULTURAL MODELS - THEIR INFLUENCE ON FASHION

To speak of the Romans means to think of the toga worn by illustrious tribunes and their specific aristocratic sandals, turned into cultural models and worn in various forms throughout time. To think of the Phoenicians means to recall purple dye, inseparable from the fascinating world of colours.

African art generating leitmotifs for all designer generations; the Greek culture, with its famous Greek veil present in all collections; the French bourgeoisie with its renowned footwear models whose shapes expressed social class; Chinese art; discovering diamonds, pearls; all these and so many others have generated in their turn fashion trends which have become cultural models [3] (Figures 1-8).

# HAUTE-COUTURE, ISTORIC ȘI ACTUALIZARE

Lucrarea își propune decriptarea elementelor care compun lumea *haute-couture*, istoric și actualizare, teoria comunicării non-verbale și verbale, dimensiunea socială a modei, a culorii în modă, a materialelor specifice unei lumi cu o tendință specifică ajutată de manualitate și high-tech. Toate acestea vin inspirându-se din culturi diverse și, la rândul lor, se vor vrea a fi modele culturale.

Creațiile haute-couture sunt o artă, o artă practică, o artă plastică, aşa cum au fost în întregul trecut istoric. Multe dintre științele constituite până azi au fost mai întâi arte, rămânând și mai departe arte, dar în cele din urmă bucurându-se și de o puternică fundamentare teoretică, științifică, consolidându-se astfel creativitatea [1, 2].

Moda în conținutul ei superior, este un produs al artiștilor vizionari, cu gusturi elevate și totuși realiste, spirite capabile de adecvate intuiții și înzestrate cu posibilități creatoare. Fiind o artă generatoare de spectacol, moda deține și poartă cu sine jocul inefabil al frumosului ca pe o lege a firii, căreia oamenii îi datorează ritualuri, stări de excepție devenite modele culturale.

# MODELE CULTURALE - INFLUENȚA LOR ASUPRA MODEI

A vorbi despre romani înseamnă a te gândi și la toga iluștrilor tribuni și la sandalele lor specifice, pline de aristocrație, devenite modele culturale și purtate sub diferite forme de-a lungul timpurilor. A te gândi la fenicieni înseamnă și a invoca purpura, nedespărțită din lumea fascinantă a culorilor.

Arta africană generatoare de leit-motive pentru toate generațiile de designeri, cultura greacă, cu vestitul ei văl grecesc preluat în toate colecțiile, burghezia franceză cu vestitele modele de încălțăminte ale căror forme exprimau rangul social, arta chineză, descoperirea diamantelor, perlelor, toate acestea alături de multe altele au generat la rândul lor mode devenite modele culturale [3] (Figurile 1-8).





Figure 1. Indian culture Figura 1. Cultura indiană





Figure 2. Mashai culture Figura 2. Cultura Mashai





Figure 3. African culture Figura 3. Cultura africană





Figure 4. 12th century France Figura 4. Franța sec. XII



Figure 5. 19th century England Figura 5. Anglia sec. XIX



Figure 7. Heel with motifs, China Figura 7. Toc cu desene, China

The end of the Second World War takes us far away from the period of poor fashion and onto an openness to beauty. The ample and slim shape, a young American style, the heel of the '20s and subtle footwear are characteristic of this period [4] (Figure 9).





Figure 6. Crystals embedded in the heel Figura 6. Cristale încastrate în toc



Figure 8. Pearls and strass Figura 8. Perle și strassuri

Sfârșitul celui de al II-lea război mondial ne îndepărtează de perioada modei sărace și ne duce spre o deschidere a lumii spre frumusețe. Forma amplă și zveltă, un stil tânăr american, tocul din anii '20 și încălțămintea subtilă sunt caracteristice acestei perioade [4] (Figura 9).



Figure 9. Final years of war Figura 9. Anii sfârșitului de război

The '50s marked by the "Dolce Vita" style named for the film of the famous director Fellini in the early '50s lead us towards their end to a fashion that enables the foot to breathe. Ample cuts, the Nilo line, diagonal lines, pearls bring a touch of novelty [5] (Figures 10-12).



Figure 10. Dolce Vita Figura 10. Dolce Vita



Anii '50 marcați de stilul "Dolce Vita" denumit așa după filmul celebrului regizor Fellini de la începutul anilor, ne duce, spre sfârșitul lor, la o modă care face piciorul să respire. Decupajele ample, linia Nilo; traversările în diagonală, perlele aduc o notă de noutate [5] (Figurile 10-12).





Figure 11. "Nilo" line Figura 11. Linia "Nilo"



Figure 12. Diagonal lines Figura 12. Traversări în diagonală

The '60s start off shyly, with the elements of line "A", the elongated toe, the "Gondola" line with hourglass heel, bows and coloured stones. Then as a sudden awakening, the "Beatles" emerge proposing a new cultural model together with "Op Art" fashion. Courege becomes the innovator of the period by introducing plastic which becomes a cultural model [5] (Figures 13-17).

Anii '60 încep cu timiditate, apar elementele liniei "tip A" vârful alungit, linia "Gondola" cu toc clepsidră, pompoane și pietre colorate. Apoi ca o trezire bruscă apar "Beatles" care propun un nou model cultural alături de moda artei "Op-Art". Courege devine novatorul perioadei prin introducerea plasticului care devine model cultural [5] (Figurile 13-17).



Figure 13. "A" line Figura 13. Linia "A"



Figure 15. Beatles style Figura 15. Stilul Beatles



inspired ensemble, 1966



Figure 14. "Gondola" style Figura 14. Stilul "Gondola"



Figure 16. Op-Art fashion Figura 16. Moda Op-Art



Figure 17. Plastics Figura 17. Materiale plastice
The "Hippy", "Folk", "Ethnic" styles influence fashion both culturally and esthetically by opposing to the economic and social crisis of the years.

"Easy Rider" becomes a new cultural model. Platforms, rounded shapes, over-knee boots emerge [5] (Figures 18-21). Stilul "Hippy", "Folk", "Etnic" influențează moda atât ca model cultural, cât și estetic prin opunerea la criza economică și socială a anilor.

"Easy Rider" devine un nou model cultural. Apar platformele, formele rotunjite, cizmele înalte peste genunchi [5] (Figurile 18-21).





Figure 18. Platforms, Venetian model inspiration Figura 18. Platformele, inspirație după modelul venețian





Figure 19. Rounded shapes, low heels Figura 19. Forme rotunjite, tocuri joase



Figure 20. Over-knee boots Figura 20. Cizme peste genunchi



Figure 21. "Easy-Rider" inspiration Figura 21. Preluare "Easy-Rider"

Returning to classic and luxurious styles is the model taken in fashion after industrial rehabilitation and regaining social equilibrium in the '80s. Comfort and reasoning have their say. Everything is balanced between office looks and glamorous restaurant evening outings. Tubular boots will also assert themselves [5] (Figures 22-24).



Reîntoarcerea la clasic și lux poate fi modelul preluat în modă după reabilitarea în industrie și echilibrul social al anilor '80. Comoditatea și raționamentul își spun cuvântul. Totul se poartă între birou și serile cu șarm la ieșirile în restaurante. Cizmele tubulare vor avea și ele un cuvânt de spus [5] (Figurile 22-24).



Figure 22. Classic and luxury Figura 22. Clasic şi lux



Figure 23. Luxury Figura 23. Lux



Figure 24. Tubular boots Figura 24. Cizme tubulare

The '90s become a model of all past eras. Spacious volumes from high to low heels, the freedom of colours and materials set free the designers' imagination [6] (Figures 25-26).

Anii '90 devin un model al tuturor epocilor trecute. Volumele spațioase de la înalt la dimensiuni joase, libertatea culorilor și materialelor dau frâu liber imaginației creatorilor [6] (Figurile 25-26).



Figure 25. The '90s Figura 25. Anii '90







Figure 26. Colour and luxury Figura 26. Culoare și lux

Modern, "hi-tech" technologies, as well as a return to traditions and nostalgia will influence the 2000s. The economic and social crisis will take their toll. "Going back in time" will be the way out. All forgotten traditions and crafts will return and the cultural models of the past will become those of the future. Tehnologiile moderne, "high-tech" precum și o întoarcere la tradiții și nostalgie vor influența anii 2000. Criza economică și socială își va pune amprenta. leșirea se va face prin "întoarcerea în timp". Toate tradițiile și meseriile uitate se vor reîntoarce și modelele culturale ale trecutului vor deveni cele ale viitorului.

## CONCLUSIONS

Intellectual communication, the manner of artistically reinterpreting characteristics of different cultures, development of message vertically and horizontally requires that the designer analyze integrant elements to process communication.

## **CONCLUZII**

Comunicarea intelectuală, maniera de a reinterpreta artistic caracteristicile diferitelor culturi, dezvoltarea mesajului în plan vertical și orizontal necesită din partea designerului analizarea elementelor constitutive pentru procesarea comunicării. The emergence of a new idea, of the evolution throughout the creative process, can be correlated with the social dimension of creativity. Creativity implies the genius of persuading others that they need what your creative mind only can offer. Thus, the social dimension of creativity can be described as a model of converting members of the social group to an imitation complex, as a result of the act of creating.

The artistic show, which is then broadcast through the media, and its dimensional, material and colouristic transposition implies a profound knowledge of cultural philosophy, of the present, of anticipation. Each historical period must be studied thoroughly, in all constituting aspects which converge in approaching the concepts of innovation and performance in footwear design.

Fashion in its superior content is a product of visionary artists, with elevated and yet realistic tastes, spirits capable of pertinent intuitions and endowed with creative potential. As a show-generating art, fashion also possesses and carries the ineffable play of beauty as a law of nature, to whom people owe rituals, exceptional states of mind which become cultural models.

The paper will continue with the presentation of elements regarding "Dimensions, materials, colours in *haute-couture* accessory fashion throughout time", being part of the undertaking of ICPI Design Centre to promote technical-artistic solutions at a higher level, targeting great companies in the field of footwear. Apariția unei idei noi, a evoluției produse în procesul creator, poate fi corelată cu dimensiunea socială a creativității. Creativitatea implică geniul de a-i convinge pe alții ca au nevoie de ceea ce modul tău de gândire le poate oferi. Sub acest aspect, dimensiunea socială a creativității poate fi descrisă printr-un model de convertire a membrilor grupului social la un complex de imitare, rezultat al actului creator.

Spectacolul artistic, devenit apoi mediatic și transpunerea lui în plan dimensional, material și coloristic, presupune cunoașterea adâncă a unei filozofii culturale, a atingerii imediatului, a anticipării. Fiecare perioadă istorică trebuie aprofundată, sub toate aspectele care compun și care mai apoi converg în abordarea conceptelor de inovație și performanță în designul încălțămintei.

Moda în conținutul ei superior este un produs al artiștilor vizionari, cu gusturi elevate și totuși realiste, spirite capabile de adecvate intuiții și înzestrate cu posibilități creatoare. Fiind o artă generatoare de spectacol, moda deține și poartă cu sine jocul inefabil al frumosului ca pe o lege a firii, căreia oamenii îi datorează ritualuri, stări de excepție devenite modele culturale.

Lucrarea va continua cu preluarea unor elemente privind "Dimensiuni, materiale, culori în moda accesoriilor tip *haute-couture* de-a lungul timpului", făcând parte integrantă din demersul Centrului de design al ICPI de a promova soluții tehnico-artistice la un nivel superior, având ca țintă firmele de excelență din domeniul încălțămintei.

## REFERENCES

1. Masek, V.E., Design and Quality of Life (in Romanian), Scientific and Encyclopedic Publishing House, Bucharest, **1988**. 2. Achitei, Gh., Breazu, M., Esthetics (in Romanian), Academy Publishing House, Bucharest, **1993**.

- 3. Ars Sutoria, 279, 2001, Milan, Italy.
- 4. Ars Sutoria, 280, 2001, Milan, Italy.
- 5. Ars Sutoria, 285, 2001, Milan, Italy.
- 6. Ars Sutoria, 286, 2001, Milan, Italy.

## **BOOT 3D MODELLING AND PATTERN MAKING USING CAD TECHNOLOGY**

## MODELAREA 3D ȘI PROIECTAREA CIZMEI CU AJUTORUL TEHNOLOGIEI CAD

#### Mariana PASTINA<sup>\*</sup>, Aura MIHAI, Stan MITU

"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, 53 D. Mangeron Blvd., 700050 - Iasi, Romania, email: mariana.pastina@yahoo.com, amihai@tex.tuiasi.ro, smitu@tex.tuiasi.ro

#### BOOT 3D MODELLING AND PATTERN MAKING USING CAD TECHNOLOGY

ABSTRACT. The aim of this paper is to present a method for obtaining women's boots using CAD technology currently available in the leather industry. Design of the last, so that it will match the anthropometric parameters of the foot, has always been a challenge, especially in 2D drawing. Using a 3D modelling software, a boot last can be obtained with accuracy, so that the foot shape is transposed into the last shape and into the footwear shape respectively. The article proposes a modern approach to boot design, compared with the classical design, resulting in a virtual prototype that can be visualized and analyzed before manufacturing the final product, and thus minimizing the production costs. Automatic transition from 3D modelling to 2D design and pattern making, only through a simple correction of model lines, extensively reduces the production time.

 ${\tt KEY WORDS: footwear, last, 3D modelling, design.}$ 

#### MODELAREA 3D ȘI PROIECTAREA CIZMEI CU AJUTORUL TEHNOLOGIEI CAD

REZUMAT. În cadrul acestei lucrări se prezintă modul de obținere a unui produs de încălțăminte pentru femei de tip cizmă folosind tehnologia CAD disponibilă la momentul actual în cadrul industriei de confecții din piele. Proiectarea calapodului astfel încât să corespundă parametrilor antropometrici ai piciorului a fost mereu o provocare, mai ales în desenul 2D. Folosind un soft de modelare 3D, se poate obține cu acuratețe un calapod de cizmă, astfel încât forma piciorului să fie transpusă cât mai fidel în forma calapodului, și respectiv a încălțămintei. Lucrarea propune o abordare modernă a proiectării cizmelor în comparație cu metoda clasică de proiectare, rezultând astfel un prototip virtual care poate fi vizualizat și analizat înainte de obținerea produsului final, reducându-se astfel costurile de producție. Trecerea automată de la modelarea 3D la proiectarea 2D și obținerea tiparelor de model doar printr-o simplă corecție a liniilor micșorează considerabil timpii de producție.

CUVINTE CHEIE: încălțăminte, calapod, modelare 3D, proiectare.

#### LA MODÉLISATION 3D ET LA CONCEPTION DES BOTTES À L'AIDE DE LA TECHNOLOGIE CAO

RÉSUMÉ. Dans cet article on présente la manière d'obtenir des bottes femme en utilisant la technologie CAO actuellement disponible dans l'industrie du cuir. La conception de la forme pour chaussures qui doit correspondre aux paramètres anthropométriques du pied a toujours été un défi, surtout dans le dessin 2D. En utilisant un logiciel de modélisation 3D on peut obtenir une forme pour les bottes avec une bonne précision, afin de transposer au plus près le pied en la forme et puis en les chaussures. L'article propose une approche moderne de la conception des bottes par rapport à la conception classique, résultant en un prototype virtuel qui peut être consulté et analysé avant d'obtenir le produit final, réduisant ainsi les coûts de production. Le passage automatique à partir de la modélisation 3D envers la conception 2D et l'obtention des modèles simple par une simple correction des lignes réduisent considérablement le temps de production. MOTS CLÉS: chaussures, forme, modélisation 3D, conception.

## **INTRODUCTION**

Footwear is more than a foot protective wrapper. Although it is sometimes described as the intersection between the environment and the human body, enabling movement and experimenting the world, it also has a strong influence on the social and emotional aspects of our lives. Thereby, footwear has acquired different roles and has different meanings depending on the taste of individuals, on their national and professional identity, on their social status and so on [1].

## INTRODUCERE

Încălțămintea este mult mai mult decât un ambalaj de protecție pentru picioare. Deși uneori este descrisă ca fiind intersecția dintre mediul înconjurător și corp, care permite deplasarea și experimentarea lumii în care trăim, are, de asemenea, o puternică influență asupra aspectelor sociale și emoționale din viața noastră. În acest sens, încălțămintea dobândește roluri diferite și are semnificații diferite în funcție de gustul unei persoane, de identitatea națională și profesională, de statutul social etc. [1].

Correspondence to: Mariana PASTINA, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, 53 D. Mangeron Blvd., 700050 - Iasi, Romania, email: mariana.pastina@yahoo.com

The design activity, pattern making and footwear product development have to meet market requirements expressed at a given time. Lately it was found that the level of comfort is prior to other shoe characteristics for the consumers, followed closely by high demands on quality and aesthetic functions. However, shoes must also fulfil orthopaedic, defence, physiology and hygiene functions.

Given the increased, refined and specifically defined requirements of more and more consumers, the footwear industry had to resort to the automation of most sectors. Thus, from design to manufacturing, footwear producers have turned to various software that can produce quality products in terms of aesthetics as well as comfort, in a shorter period of time [2].

Revolutionary CAD/CAM systems are the next generation of solutions for computer-aided design and engineering for the shoe industry. Designed exclusively for use with the latest operating systems and environments, they provide the full range of utilities in dedicated packages which are among the most intuitive and easy to use, compared to the current products on the market.

Whether he uses 3D or 2D CAD systems, the user must take into account the criteria arising from the functions that footwear must meet. Following a comparative study, the analysis technique used in product design, of all the parameters that could be followed throughout the product life cycle, those specific to the creation and design activity are distinguished: concept and design parameters [3].

For a long period of time manual methods were used to retrieve the foot and the shoe parameters respectively, but the development of 3D scanning devices and the possibility of 3D visualization and modelling, automatic analysis, finding and interpreting patterns made it possible to develop different models of footwear, depending on the foot conformation [4].

## METHOD

3D computer aided design techniques (CAD 3D) enable direct modelling of footwear on the last, so even

Activitatea de design, proiectare și realizare de noi produse de încălțăminte trebuie să răspundă unor cerințe exprimate pe piață la un anumit moment. S-a constatat că în ultimul timp consumatorii doresc un produs la care nivelul de confort are întâietate, urmat îndeaproape de cerințe ridicate privind calitatea și funcțiile estetice. Cu toate acestea, încălțămintea trebuie să îndeplinească și funcțiile ortopedice, de apărare, fiziologice și igienice.

Odată cu cerințele din ce în ce mai rafinate și mai precis definite ale consumatorilor, domeniul încălțămintei a trebuit să apeleze la automatizarea a tot mai multe sectoare. Astfel, de la proiectare până la procesul de fabricație, producătorii de încălțăminte au apelat la diverse soft-uri care să permită obținerea unui produs calitativ, atât din punct de vedere estetic, cât și al confortului, într-un timp cât mai redus [2].

Sistemele revoluționare CAD/CAM reprezintă noua generație de soluții de proiectare și inginerie asistată de calculator în industria încălțămintei. Construite în mod exclusiv pentru a fi folosite în cele mai noi sisteme și medii de operare, acestea furnizează întreaga gamă de utilități în pachete dedicate care sunt printre cele mai intuitive și ușor de folosit în comparație cu produsele existente în acest moment pe piața de profil.

Indiferent că sunt sisteme CAD 3D sau 2D, utilizatorul acestora trebuie să țină cont și de criteriile ce decurg din funcțiile pe care trebuie să le îndeplinească încălțămintea. În urma unei analize comparative, folosită ca tehnică de analiză în designul de produs, din totalitatea parametrilor ce ar putea fi urmăriți pe tot parcursul ciclului de viață al produsului se deosebesc cei specifici pentru activitatea de creație-proiectare: parametri de concept și parametri de proiectare [3].

Pentru o perioadă lungă de timp au fost folosite metode manuale pentru preluarea dimensiunilor piciorului și respectiv a încălțămintei, dar dezvoltarea de dispozitive de scanare 3D și posibilitatea vizualizării modelării 3D, analizarea în mod automat, căutarea și interpretarea modelelor au făcut posibilă realizarea diferitelor modele de încălțăminte în funcție de conformația piciorului [4].

# METODĂ

Tehnicile 3D de proiectare asistată de calculator (CAD 3D) oferă posibilitatea modelării încălțămintei before the product is made it can be analyzed in terms of aesthetic, functional, technological and economical criteria. Considering all these criteria and sub criteria in a hierarchical, structured way, will allow for the development of new collections, under the conditions of rapid production and meeting the needs and aspirations of consumers [5, 6].

3D Shoe Design module of Delcam-Crispin integrated design system is a software solution designed for virtual models, starting from a 3D predefined shape, namely the last shape from the data base. The shoe model proposed can be obtained in a great variety of colour combinations, textures, and panels. The work facilities (sessions) of this software are made of useful instruments available to the designer who has the possibility of manipulating any model in the virtual space, for example: establishing the positioning lines and control points, flattening the three-dimensional surface of the model to obtain the patterns, visualizing the model by rotating it in various angles, the simultaneous view of two-dimensional designs (patterns, basic design) and the 3D model, the simultaneous opening of windows-work sessions.

The last is the basic instrument for the footwear constructive design and for the footwear manufacturing process. The lasting process is done with the uppers on the last, so, the shape and dimensions of the last will determine the shape and dimensions of the footwear. Dimensional comfort when wearing a footwear product is determined by this correspondence between the foot and the interior space of the shoe [7].

Regardless of the chosen design method, for a boot, in this case, the anthropometrical parameters that characterize the foot, the ankle, the calf and the knee (Figure 1) always have to be considered, as presented in Table 1.

direct pe calapod, astfel încât, chiar înainte de a fi confecționat, produsul poate fi analizat prin prisma criteriilor estetice, funcționale, tehnologice și economice. Aceste criterii decurg din funcțiile pe care produsul trebuie să le îndeplinească, evidențiindu-se mai multe subcriterii. Considerarea tuturor acestor criterii și subcriterii într-o manieră ierarhică, structurată, va permite dezvoltarea unei noi colecții, în condițiile unei producții rapide și adaptate necesităților și aspirațiilor consumatorului [5,6].

Modulul 3D Shoe Design al sistemului de proiectare integrat Delcam-Crispin este o soluție software destinată realizării de modele virtuale, plecând de la o formă 3D predefinită, respectiv forma calapodului din banca de date. Modelul de încălțăminte propus poate fi obținut într-o mare diversitate de combinații de culori, texturi, componente. Facilitățile (sesiunile) de lucru ale acestui program se constituie în tot atâtea instrumente utile aflate la dispoziția designerului care are astfel posibilitatea să manevreze în spațiul virtual orice nou model, cum ar fi, de exemplu: stabilirea unor linii de poziționare și puncte de control, aplatizarea suprafeței tridimensionale a modelului în vederea obținerii tiparelor plane, vizualizarea modelului prin rotirea acestuia sub diverse unghiuri, posibilitatea urmăririi simultane a formelor bidimensionale (tipare, desen de bază) și modelului 3D, deschiderea simultană a mai multor ferestre-sesiuni de lucru.

Calapodul reprezintă instrumentul de bază, atât pentru activitatea de proiectare constructivă a încălţămintei, cât și pentru cea de confecționare a acesteia. Pe calapod se realizează formarea spațială a ansamblului superior, iar forma și dimensiunile calapodului determină forma și dimensiunile interioare ale încălţămintei. Confortul dimensional la purtarea unui produs de încălţăminte este determinat de această corespondenţă dintre dimensiunile piciorului și spațiul interior al încălțămintei [7].

Indiferent de metoda de proiectare aleasă, trebuie să se țină cont de parametrii antropometrici care caracterizează piciorul și gamba piciorului, prezentați în Tabelul 1.



Figure 1. Foot anthropometrical parameters Figura 1. Parametrii antropometrici ai piciorului

Table 1: Values of anthropometrical parameters for a boot Tabelul 1: Valorile parametrilor antropometrici pentru cizme

Dimension Dimensiune	Code <i>Cod</i>	le Values, in mm d Valoare, mm		
Foot length Lungimea piciorului	L	245		
Ankle girth Perimetrul la gleznă	P <sub>G</sub>	228		
Calf girth Perimetrul peste pulpă	P <sub>P</sub>	360		
Knee girth Perimetrul sub genunchi	P <sub>SG</sub>	338		
Ankle height Înălțimea la gleznă	Hg	124		
Calf height Înălțimea peste pulpă	Hp	294		
Knee height Înăltimea sub genunchi	H <sub>SG</sub>	385		

These measurements are for the average size of 37 (in French/European system). They are subject to changes depending on the consumer sizing requirements.

# **RESULTS AND DISCUSSIONS**

#### **Classic 2D Design Method**

When designing boots the mean forme will be used and placed in the reference system. The pattern making process is based on both the mean forme type Acești parametri corespund mărimii medii, 37 (în sistem francez). Dimensiunile pot fi schimbate în funcție de cerințele consumatorului.

# REZULTATE ȘI DISCUȚII

## Varianta clasică de proiectare 2D

La proiectarea cizmelor se va folosi copia medie a calapodului poziționată în sistemul de coordonate. Obținerea tiparelor pentru cizme se bazează atât pe and the geometrical construction, where the specific dimensions for the foot heights and girths are taken from measurements tables.

For footwear types such as boots and high boots, designing the 3D model directly on the last is not possible, since there are no last specially made for manual modelling. Therefore, when designing boots, the mean forme is the starting point and the 2D model is built using a geometrical construction. Thus, in this case, we recommend carrying out the following stages:

• producing the mean forme;

positioning the mean forme into the referential system;

• drawing the standard 2D design of the model (Master Pattern) by considering leg measurements at ankle, calf and knee (girths and heights);

• sectioning, modifying and obtaining the working patterns.

The particularity of the high boot design comes from the fact that the surface of the quarter covers the entire calf and, as a result, in the process of lasting, they are not subjected to supplementary stretching requirements. The dimensions of the quarter will have to correspond to the dimensions of the calf, supplemented by allowances depending on the lining thickness. A tolerance is also given because of the necessity to ensure a free movement of the leg within the ankle joint.

The high boot for women can be built, as mentioned above, in two constructive variants: with or without a fastening system (zip, buckles, straps, laces). The selected model of high boot to be designed has the vamp applied over the quarter. It is a zipped type of high boot, with collar and decorative buckled strap.

The mean forme is placed into the referential system and the basic and model lines are drawn according to the boot design criteria.

copia medie, cât și pe construcția geometrică, în care dimensiunile specifice pentru înălțimile și perimetrele piciorului sunt preluate din tabelele de mărimi.

Pentru aceste tipuri de încălţăminte, ghete sau cizme, nu există calapoade special realizate pentru modelarea manuală. Prin urmare, la proiectarea cizmelor, se porneşte de la copia medie și se construieşte modelul 2D folosind o construcție geometrică. În acest caz, se recomandă urmărirea pașilor:

• obținerea copiei medii;

• poziționarea copiei medii în sistemul de coordonate;

 trasarea desenului de bază 2D al modelului luând în considerare dimensiunile piciorului în zona gleznei, a pulpei şi a genunchiului (perimetre şi înălţimi);

• secționarea, modificarea și obținerea tiparelor.

Particularitățile construcției cizmelor constau în aceea că cea mai mare pondere a suprafeței carâmbilor acoperă gamba piciorului și, ca urmare, în procesul formării spațiale nu sunt supuși solicitării de întindere. De aceea, dimensiunile carâmbilor de cizmă vor trebui să corespundă dimensiunilor gambei, suplimentate cu rezerva dependentă de grosimea căptușelilor exterioare și rezerva necesară asigurării mișcării libere a piciorului în articulația gambă-picior (articulația tibioastragaliană).

Cizma poate fi obținută în două variante constructive: cizme cu sau fără sistem de fixare pe picior (fermoar, catarame, curele, şiret). Modelul ales pentru a fi proiectat are căputa aplicată peste carâmbi. Este o cizmă cu fermoar, cu guler și cureluşă decorativă închisă printr-o cataramă.

Se poziționează copia medie în sistemul de referință XOY și se trasează liniile de bază și liniile de model conform criteriilor de proiectare a cizmelor.



Figure 2. Placing the mean forme into de referential system and basic line drawing Figura 2. Amplasarea copiei medii în sistem și trasarea liniilor de bază



Figure 3. Drawing the construction system for the boot quarters Figura 3. Trasarea sistemului pentru construcția carâmbilor de cizmă

The quarter will be made of three pieces: two pieces on the inside and one piece on the outside. The interior quarter pieces will be joined with zipper, and with the outside quarter by a face to face stitch, thus a sewing allowance of 2 mm will be added. On the separation lines between vamp and quarter/counter patterns, sewing allowances of 6-8 mm are necessary. The quarter shape is presented in Figure 4. The two patterns of the counter will be sewed on the back line by a face to face stitch, a 2 mm allowance being necessary. The collar is obtained by mirroring on the front line of the quarter. The elastic pattern is 50-70 mm long and 15-20 mm wide.

The separation lines between the quarter and other patterns are identified and necessary sewing allowances are added (6-8 mm). The quarter shape is presented in Figure 4. The decorative strap is drawn, 20 mm wide. The strap has two pieces, one with the buckle and the other one that passes through the buckle. All the necessary technological marks are given in order to join the uppers by stitching. Working patterns for vamp, quarters, counter, collar, decorative straps and elastic will be obtained. Carâmbul va fi alcătuit din 3 piese: două piese la partea interioară și o piesă la partea exterioară. Piesa interioară a carâmbilor va fi unită printr-un fermoar și printr-o cusătură față la față pe linia posterioară și anterioară, fiind necesară adăugarea unei rezerve de 2 mm. Pe linia de separație dintre căpută și carâmbi/ștaif, se adaugă rezerve de 6-8 mm. Forma carâmbilor este ilustrată în Figura 4. Cele două piese ale ștaifului se vor îmbina pe linia posterioară printr-o cusătură față la față, fiind necesară adăugarea unei rezerve de 2 mm. Gulerul se obține prin oglindire față de linia frontală a carâmbilor. Tiparul elasticului este de lungime 50-70 mm și lățime 15-20 mm.

Se identifică linia de separație dintre carâmb și celelalte repere și se adaugă rezervele necesare (6-8 mm). Forma carâmbului este prezentată în Figura 4. Se trasează bareta decorativă, de lățime 20 mm. Bareta are două piese, una pe care este catarama și una care trece prin cataramă. Se marchează rezervele de coasere, semnele și toate detaliile tehnice ale reperelor. Se vor obține tiparele pentru căpută, carâmbi, ștaif, guler, barete decorative și elastic.



Figure 4. Boot's basic design (inside and outside) Figura 4. Desenul de bază al cizmei (interior și exterior)

### 3D Modelling and 2D Design

### Crispin-Delcam Design System

Crispin Delcam CAD/CAM integrated system has some software modules that allow the following operations:

last preliminary processing, establishing position lines;

• transforming the shoe last into boot or high bootlast;

• 3D model drawing, directly on the last, and visualizing the model from different angles;

 shoe model development accordingly to reality (colour, textures, seams, logos, accessories, ornaments);

• basic model development in order to obtain a collection of models which will be presented to the beneficiary before being manufactured;

• sole and heel design directly on the last, in harmony with the designed model;

- 3D model flattening to obtain 2D design;
- pattern particularization;
- leather practical assessments;
- pattern making.

Starting from a last, a complete footwear model can be rapidly designed, in any colour or texture combination. The result is a 3D realistic view of the product, ideal for presenting it to the customers, buyers or producers. The advantage consists in:

- a fast way to design a model;
- operating changes directly on the model;
- applying or eliminating new components;

• visualizing the model from different angles by interactively rotating the last;

#### Modelarea 3D și proiectarea 2D

#### Sistemul de proiectare Crispin-Delcam

Sistemul integrat CAD/CAM Crispin Delcam include mai multe module de software care permit utilizatorului mai multe operațiuni:

• procesarea preliminară a calapodului, stabilirea liniilor de poziționare;

• transformarea calapoadelor pentru pantofi în calapoade de ghete, cizme;

• desenarea modelului 3D direct pe calapod, și vizualizarea modelului creat din mai multe unghiuri;

• dezvoltarea modelului conform realității (culoare, texturi, cusături, embleme, ornamente);

• dezvoltarea modelului de bază în vederea obținerii unei colecții de modele care să fie prezentate beneficiarului înainte ca acestea să fie realizate efectiv;

• realizarea designului tălpilor și tocurilor direct pe calapod, și în armonie cu modelul creat;

aplatizarea modelului 3D şi obţinerea unui model 2D;

- detalierea tiparelor;
- realizarea așezărilor practice la tiparele din piele;
- gradarea tiparelor.

Pornind de la un calapod, se poate realiza rapid modelul unui produs de încălţăminte complet, în orice combinaţie de culori sau texturi. Rezultatul este o vizualizare 3D realistică a produsului, ideală pentru prezentări adresate cumpărătorilor şi producătorilor. Avantajul constă în:

- rapiditatea realizării unui model;
- operarea modificărilor dorite direct pe model;
- eliminarea sau adăugarea de noi componente;

• vizualizarea modelului din unghiuri cât mai diferite prin rotirea interactivă a calapodului;

• displaying the lines on the last and, at the same time, the mean forme;

• importing the flattening model in a 2D module and pattern making.

For these designs two of Crispin software modules were used, ShoeDesign module (for 3D modelling) and Engineer (for 2D pattern making), which also have 3 modules each.

#### Last Editing

The last represents the basic tool for the constructive design activity and for the manufacturing activity. The lasting process is done on the last, so the last shape and dimensions determine the interior shape and dimensions of the footwear, therefore, the comfort in wearing. The comfort is determined by the correspondence between the foot dimensions and the interior space of the footwear, so great attention is paid to the design and manufacturing process of the last.

For the chosen model, a 3D scanned last was introduced in the existing database of the software. The last was processed using the Last Process submodule. The scanned last has a primary shape with asperities and imperfections (Figure 5), and that is why it has to be processed to obtain the correct shape. • vizualizarea liniilor atât pe calapod, cât și pe o copie medie aplatizată a acestuia;

• importarea modelului aplatizat în modulul 2D și definirea tiparelor.

Pentru realizarea modelului s-au folosit modulele Shoe Design (pentru modelarea 3D) și Engineer (pentru proiectarea 2D), care cuprind la rândul lor câte 3 submodule.

#### Prelucrarea calapodului

Calapodul reprezintă instrumentul de bază pentru activitatea de proiectare constructivă a încălțămintei, cât și pentru cea de confecționare a acesteia. Pe calapod se realizează formarea spațială a ansamblului superior, iar forma și dimensiunile calapodului determină forma și dimensiunile interioare ale încălțămintei și deci, confortul la purtare a acesteia. Confortul este determinat de corespondența dintre dimensiunile piciorului și spațiul interior al încălțămintei, și de aceea se acordă o mare atenție activității de realizare și modelare a calapoadelor.

Pentru modelul ales, s-a introdus prin scanare cu un scaner 3D un nou calapod în baza de date deja existentă a programului. Prelucrarea acestuia se realizează în cadrul submodulului Last Process. Calapodul scanat apare într-o formă brută cu denivelări și neregularități (Figura 5), și de aceea trebuie prelucrat pentru a i se conferi forma finală dorită.



Figure 5. Scanned last Figura 5. Calapodul scanat

In the last process phase the exact definition of last's platform was not emphasized because it will be modified later. Last modelling is done with the Last În faza de procesare a calapodului scanat nu s-a pus accent pe definirea exactă a platformei calapodului pentru că ulterior aceasta urmează să fie modificată. Această modelare a calapodului se face cu ajutorul Extension function. This function allows the increase of the platform so that it would have the proper shape and dimension (Figure 6).

comenzii Last Extension. Aceasta permite ridicarea platformei calapodului astfel încât acesta să capete o formă corespunzătoare (Figura 6).



Figure. 6. Defining the last platform Figura 6. Definirea platformei calapodului

Three sections are established on the platform, corresponding to the anthropometrical parameters needed to design the boot:

- ankle height;
- ankle girth;
- calf height;
- calf girth;
- knee height;
- knee girth.

By modifying the section separation lines, the mentioned anthropometrical parameters will be established, considering the values that characterize the representative average foot of Romanian women in terms of dimensions.

The changes are made interactively, by moving and elongating the section lines, considering the values of height and girth parameters. Once these values are established, the final shape of the last is saved.

## Base Lines Drawing

To begin the base lines drawing, one has to consider the designing restrictions for this type of footwear. Generally, the drawing is made just on one side of the last (on the outside, for example), and then Se stabilește un număr de trei secțiuni de ridicare a platformei, corespunzătoare parametrilor antropometrici necesari construcției modelului de cizmă:

- perimetrul la gleznă;
- înălțimea la gleznă;
- perimetrul la pulpă;
- înălțimea la pulpă;
- perimetrul sub genunchi;
- înălțimea sub genunchi.

Prin modificarea liniilor de delimitare a secţiunilor, se vor stabili parametrii antropometrici precizaţi, la valorile ce caracterizează sub raport dimensional piciorul mediu reprezentativ la populația de sex feminin din România.

Modificările se fac interactiv, prin mutarea și alungirea liniilor ce delimitează secțiunile, urmărinduse modificările valorilor parametrilor Height (înălțime) și Girth (perimetru). Odată stabilite aceste valori, se salvează forma finală a calapodului.

## Trasarea liniilor de bază

Se începe trasarea liniilor de bază necesare la conturarea liniilor de model ținându-se cont de restricțiile de proiectare aferente acestui model. În general se lucrează doar pe o parte (partea exterioară,

the lines are mirrored on the other side, and where necessary, changes are made on the mirrored lines. When the panels are asymmetrical, the desired lines are drawn over the entire surface of the last. Line examination is made by interactively rotating the last. de exemplu) iar apoi se oglindesc liniile și pe partea cealaltă, iar unde este cazul, se operează modificări asupra liniilor oglindite. În cazul în care reperele nu sunt simetrice, se trasează liniile dorite conform poziționării reperelor pe întreaga suprafață a calapodului. Verificarea liniilor se face rotind interactiv calapodul.



Figure. 7. Base and model lines drawing Figura 7. Trasarea liniilor de bază și a linilor de model

Moreover, the software gives the possibility of viewing the flattened lines and their positioning on the mean forme, thus enabling the user to modify them, and a 2D change will be simultaneously seen in 3D and 2D, and vice versa. The changes are done by moving, deleting and adding points from the model lines. These lines will be the pattern edges, and that is why they need to be drawn following the shape of the panels that build the model.

#### Material Panels and Features Design

In this stage, the panels that make the model will be represented based on the model lines earlier created, and these panels will be modelled considering the shape, the aspect and their thickness. This modelling will be made for each panel separately, establishing the colour, texture, thickness and the position it will be occupying when attaching with the other model panels.

The order of making the panels is not a strict one, these can be created in any desired order, as the application offers the possibility of later modifications, for each panel, and modifying a line will lead to an automatic change of the panel (Figure 8). În plus, programul oferă posibilitatea de a vizualiza liniile aplatizate și poziționarea lor pe copia medie, având posibilitatea de a le modifica, iar o modificare în 2D va putea fi vizualizată simultan și în 3D, și vice-versa. Modificările se fac prin mutarea, ștergerea sau adăugarea de puncte ce aparțin liniilor de model. Este o etapă importantă, pentru că pe baza acestor linii se vor construi în continuare reperele modelului. Aceste linii vor reprezenta marginile de delimitare a reperelor și de aceea este necesar să fie trasate după conturul reperelor componente ale modelului.

#### Crearea panel-urilor de material și a accesoriilor

Această etapă constă în crearea reperelor componente ale modelului pe baza liniilor de model trasate anterior și modelarea acestor repere din punctul de vedere al formei, aspectului și grosimii. Această modelare se va face pentru fiecare reper în mod individual, stabilindu-i culoarea, textura, grosimea și poziția pe care o va ocupa în îmbinările cu celelalte repere ale modelului.

Ordinea de creare a reperelor nu este una strictă, acestea se pot crea în orice ordine dorită, programul oferind posibilitatea modificării ulterioare a fiecărui panel în parte, în ceea ce privește culoarea, textura, grosimea, iar modificarea unei linii pe care s-a construit reperul va conduce la modificarea automată a reperului (Figura 8).



Figure. 8. Panels building Figura 8. Crearea reperelor

Once the panels are created, seams, features, and ornaments can be added to the panel (Figure 9). These are created using the Features function that allows to choose different types of seams (simple, 2 stitches, zigzag), features (zippers, laces) or ornaments from the list given by the software. The user dialog window will allow editing these elements, like the colour, position, density, thickness, and so on. When choosing these, the design aspects, the esthetical aspects, and the utility of placing these elements in the selected area have to be taken into account.

Odată create panel-urile, modelului i se pot adăuga și cusături, accesorii, ornamente (Figura 9). Acestea se creează cu ajutorul comenzii Features, care permite alegerea din lista oferită de program a diferitelor tipuri de cusături (simple, cu 2 tighele, zig-zag), a accesoriilor (fermoare, șnururi) sau a ornamentelor. Fereastra de dialog cu utilizatorul va permite acestuia și editarea elementelor alese, în ceea ce privește culoarea, poziționarea, pasul, desimea, grosimea, etc. În alegerea acestora se va ține cont de detaliile de design, de caracteristicile estetice, și de utilitatea plasării de accesorii și ornamente în zonele alese.



Figure. 9. Seam and features positioning Figura 9. Aplicarea cusăturilor și a accesoriilor

The software will automatically insert a sole with a heel (Figure 10) considered a basic one (Basic Sole), and then, it will allow the user, through a dialog window, to modify the dimensions, the aspect, colour, thickness and different elements of the sole (frame and reinforcement). Moreover modification is allowed by inserting / moving / deleting the points that define the sole profiles.

Programul va insera automat o talpă cu toc (Figura 10) considerată de bază (Basic Sole), iar apoi va permite utilizatorului, prin intermediul unei ferestre de dialog, să modifice dimensiunile, aspectul, culoarea, grosimea și diferitele elemente ale tălpii (rama, galoșarea). În plus, este permisă modificarea prin inserare / mutare / ștergere a punctelor ce definesc diferite profile ale tălpii.



Figure 10. Chromatic variant and sole design Figura 10. Definirea variantei cromatice și realizarea tălpii

With the Flatten function, the designed model will be flattened so that pattern making would continue in the Engineer module (Figure 11). This function allows not just flattening the last and model lines, but also, where necessary, interior and exterior contour averaging and axes positioning. Cu ajutorul comenzii Flatten se va aplatiza modelul, pentru a continua proiectarea în modulul Engineer (Figura 11). Această comandă permite nu doar aplatizarea calapodului și a liniilor de model, dar și medierea contururilor exterior și interior acolo unde este necesar, precum și adăugarea axelor.



Figure 11. Basic boot flattening Figure 11. Aplatizarea modelului de cizmă

#### 2D Design with Engineer Module

The flattened design made in Shoe Design is opened in Engineer. This model is the draft one (Figure 12 a), with all the lines drawn on the last for the 3D design, and that is the reason for making a series of changes in what concerns the patterns. Some of the lines are not necessary, so they are eliminated, the contours are adjusted so as to be smooth, and thus, only those lines that will help define patterns remain.

Technological allowances are drawn using the Margins function, which makes a copy of selected line at a distance established by the user (Figure 12 b),

#### Proiectarea 2D a produsului în modulul Engineer

Se deschide modelul aplatizat din Shoe Design în modulul Engineer. Acest model aplatizat este modelul brut (Figura 12 a), ce conține toate liniile trasate pe calapod pentru proiectarea produsului în modulul 3D şi, de aceea, este necesar să se efectueze o serie de modificări în vederea obținerii tiparelor. Se elimină liniile care nu sunt necesare, se ajustează contururile astfel încât să fie cât mai line şi astfel să rămână doar acele linii care vor ajuta la definirea tiparelor.

Trasarea rezervelor se face cu funcția Margins, care realizează o copie a liniei selectate la distanța

allowing its change with different values in selected points (at the heel, toes and so on).

stabilită de către utilizator (Figura 12 b), dar permite modificarea acestei distanțe cu valori diferite în punctele alese (la toc, la vârf etc.).



Figure. 12. a, b. Boot 2D design in Engineer module Figura 12. a, b. Proiectarea cizmei în modulul 2D, Engineer

After developing the model's basic design it is necessary to obtain detailed patterns, averaging, component parts separation and technological allowances drawing. The differences arising between the inside and the outside of the product should be taken into account, detailing each item separately or, on the contrary, detailing a single item when it is symmetrical. Parts which are drawn only in half should also be detailed by mirroring.

Patterns are obtained in work sequences with the Boundary function, which allows selection of parts' borders in a successive order, concatenating these lines, and obtaining a closed contour with the same shape and size as the desired pattern. Boundary provides the facility to apply a radius with different values or chamfer the pattern's lines on selected intersections. This is important because these patterns will be used later to make cutting templates and cutting knives. In addition, with the Markers function, one can insert marker signs for overlapping parts.

Regardless of the design method used, the final patterns obtained must have the same dimensions and configurations (Figure 13).

După elaborarea desenului de bază al modelului este necesară detalierea acestuia pentru obținerea tiparelor, adică separarea în repere componente și trasarea rezervelor tehnologice. Trebuie ținut cont și de diferențele ce apar între partea interioară și cea exterioară a produsului, detaliind fiecare reper în parte sau din contră, detaliind un singur reper atunci când acesta este simetric. Este necesară, de asemenea, și detalierea reperelor care au fost trasate doar pe jumătate pe desen, prin oglindire.

Tiparele se obțin în secvențe de lucru cu ajutorul funcției Boundary, care permite selectarea granițelor reperelor, în ordine succesivă, concatenarea acestor linii și obținerea unui contur închis de formă și dimensiunile reperului dorit. Funcția Boundary permite și rotunjirea colțurilor formate de liniile reperului, prin racordarea acestora cu raze de curbură de diferite valori. Acest lucru este important, întrucât aceste tipare vor servi ulterior la realizarea șabloanelor de croit, respectiv a cuțitelor de croit. În plus, cu funcția Markers, se pot insera semne de marcare pentru suprapunerea reperelor.

Indiferent de metoda de proiectare folosită, în final, tiparele obținute trebuie să aibă aceleași dimensiuni și configurații (Figura 13).



Figure 13. Boot's patterns and the two basic models obtained by different design techniques Figura 13. Tiparele cizmei și cele două modele de bază obținute prin tehnici de proiectare diferite

Patterns obtained using Delcam Crispin software are at 1:1 scale and can be sent directly to the cutting device, where cutting knives templates are made or to a laser or water jet cutting device where the leather patterns of the boot model can be automatically cut. Engineer module allows the automatic assessment of patterns and calculation of consumption norms; provides automatic grading accordingly to the series' numbers; elaborates, upon users' request, model chart and production cost chart, based on the configuration and size of patterns previously obtained.

## CONCLUSIONS

• In the classical version of design, boot pattern making is based on the mean forme and geometric construction, where specific dimensions for height and leg perimeters are taken from tables of sizes.

• Regardless of the design method chosen, the anthropometric parameters that characterize the foot and leg must be taken into account.

• The last is the basic instrument for the footwear constructive design and for the footwear manufacturing process. The lasting process is done with the uppers on the last, so the shape and dimensions of the last will be given by the shape and dimensions of the footwear. Dimensional comfort when wearing a footwear product is determined by this correspondence between the foot and the interior space of the shoe.

Tiparele obținute cu ajutorul softului Crispin Delcam sunt la scară 1:1 și pot fi trimise direct la mașina de tăiat, unde sunt realizate șabloanele pentru obținerea cuțitelor, sau la o mașină de tăiat cu laser sau cu jet de apă unde pot fi decupate în mod automat reperele din piele ale modelului de cizmă. Modulul Engineer permite încadrarea automată a tiparelor și a calculului normei de consum, asigură gradarea automată în funcție de seria de mărimi dorită, elaborează la cererea utilizatorului fișa de model sau fișa costurilor de producție plecând de la configurația și dimensiunile tiparelor obținute anterior.

## CONCLUZII

• În varianta clasică de proiectare, obținerea tiparelor pentru cizme se bazează atât pe copia medie, cât și pe construcția geometrică, unde dimensiunile specifice pentru înălțimile și perimetrele piciorului sunt preluate din tabelele de mărimi.

• Indiferent de metoda de proiectare aleasă, trebuie să se țină cont de parametrii antropometrici care caracterizează piciorul și gamba piciorului.

 Calapodul reprezintă instrumentul de bază, atât pentru activitatea de proiectare constructivă a încălţămintei, cât şi pentru cea de confecţionare a acesteia. Pe calapod se realizează formarea spaţială a ansamblului superior, iar forma şi dimensiunile calapodului determină forma şi dimensiunile interioare ale încălţămintei. Confortul dimensional la purtarea unui produs de încălţăminte este determinat de această corespondenţă dintre dimensiunile piciorului şi spaţiul interior al încălţămintei. • The virtual last can be obtained by scanning and digitizing a real one and data are saved in program's data base for their later use. The program also gives the opportunity of a rapid adjustment of the last's size number and other features (heel height, toes girth and so on), without the need of preparing a new last.

• Construction boots peculiarities are that the largest area of the quarters covers the entire calf and therefore, quarter's boot size should correspond to the calf size.

• 3D computer aided design techniques (3D CAD) enable direct modelling of footwear on the last, so even before the product is made, it can be analyzed in terms of aesthetic, functional, technological and economical criteria.

• Starting from a certain type of last, a complete model of footwear can be quickly achieved, which can be produced in any combination of colours or textures. The benefits include: rapid development of a model, operating desired changes directly on it, deleting or adding new components, viewing the model from different angles by interactively rotating the last.

• A 3D model of the product can be created in a manner consistent with reality (seam lines, ornaments, materials, colours), the lines can be flattened in order to obtain their patterns and grading it according to batch size.

• Viewing and analyzing possibility of this virtual prototype, provided by the software, reduces necessary costs for verifying different prototypes.

 Calapodul virtual poate fi obținut prin scanare sau digitizare și salvat în baza de date a programului pentru o ulterioară folosire a acestuia. De asemenea, programul permite modificarea rapidă a numărului de mărime al calapodului și a altor caracteristici ale acestuia (înălțime toc, perimetru la degete etc.) fără a fi nevoie pregătirea unui nou calapod.

 Particularitățile construcției cizmelor constau în aceea că cea mai mare pondere a suprafeței carâmbilor acoperă gamba piciorului şi, ca urmare, dimensiunile carâmbilor de cizmă vor trebui să corespundă dimensiunilor gambei.

• Tehnicile 3D de proiectare asistată de calculator (CAD 3D) oferă posibilitatea modelării încălţămintei direct pe calapod, astfel încât, chiar înainte de a fi confecţionat, produsul poate fi analizat prin prisma criteriilor estetice, funcţionale, tehnologice şi economice.

• Pornind de la un anumit tip de calapod, se poate realiza rapid modelul unui produs de încălțăminte complet, în orice combinație de culori sau texturi. Avantajele constau în: rapiditatea realizării unui model; operarea modificărilor dorite direct pe acesta; ştergerea sau adăugarea de noi componente; vizualizarea modelului din unghiuri diferite, prin rotirea interactivă a calapodului.

• Poate fi realizat modelul 3D al produsului întro manieră conformă cu realitatea (linii de cusătură, ornamente, materiale, culori) și, de asemenea, pot fi aplatizate liniile în vederea obținerii tiparelor și gradarea acestora conform seriei de mărimi.

• Posibilitatea vizualizării și analizării prototipului virtual conduce la reducerea costurilor necesare la verificarea diferitelor prototipuri.

## REFERENCES

- 1. Williams, A., Nester, C., Evolution of Footwear Design and Purpose, Pocket Podiatry: Footwear and Foot Orthoses, **2010**, 57-67, www.sciencedirect.com, accessed 21.12.2010.
- Mihai, A., Sahin, M., Pastina, M., Harnagea, M.C., Footwear Design (in Romanian), Performantica Publishing House, Iasi, 2009.
- 3. Mihai, A., Curteza A., Leather Product Design (in Romanian), Performantica Publishing House, Iasi, 2005.
- Savadkoohi, B.T., De Amicis, R., A CAD System for Evaluating Footwear Fit, Multimedia, Computer Graphics and Broadcasting Communications in Computer and Information Science, 2009, Volume 60, www.springerlink.com, accessed 12.12.2010.
- 5. Farrell, R.S., Simpson, T.W., Product Platform Design to Improve Commonality in Custom Products, *J. Intell. Manuf.*, **2003**, 14, 6, 541-556, www.springerlink.com, accessed 20.12.2001.

- 6. Fujita, K., Yoshida, H., Product Variety Optimisation Simultaneously Designing Module Combination and Module Attributes, *Concurrent Eng.*, **2004**, 12, 2, http://cer.sagepub.com, accessed 4.01.2011.
- 7. Harnagea, M.C., Mihai, A., Approaches towards Designing Customised Foot Orthoses, Annals of the Oradea University, Fascicle of Textile-Leatherwork, Volume 1, **2010**.

## DATABASE FOR CLEAN TECHNOLOGIES IN THE LEATHER INDUSTRY

## BAZĂ DE DATE PENTRU TEHNOLOGII ECOLOGICE ÎN INDUSTRIA DE PIELĂRIE

#### Gheorghe BOSTACA<sup>\*</sup>, Sergiu-Adrian GUTA

INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

#### DATABASE FOR CLEAN TECHNOLOGIES IN THE LEATHER INDUSTRY

ABSTRACT. Economic efficiency, technological progress, research, as well as industrial applications generated by the latter are supported by information. Developing a database in which data management makes it possible to apply data in the leather and footwear sector, in order to increase efficiency of activities, becomes thus a necessity. The paper presents the basic elements: the architecture, access, display of records, search, administration of this database for operations, processes, technological machines from the leather industry, whose purpose is to comply with environmental prescriptions for a production which protects the environment and ensures the sustainability of this industry.

KEY WORDS: database, clean technologies, chemical auxiliaries, leather, footwear.

#### BAZĂ DE DATE PENTRU TEHNOLOGII ECOLOGICE ÎN INDUSTRIA DE PIELĂRIE

REZUMAT. Eficiența economică, progresul tehnologic, cercetarea, precum și aplicațiile industriale generate de aceasta sunt susținute de informație. Constituirea unei baze în care managementul datelor face posibilă aplicarea acestora în sectorul de pielărie-încălțăminte, în vederea eficientizării activității, devine astfel o necesitate. Lucrarea prezintă elementele de bază: arhitectura, accesul, modul de afișare a înregistrărilor, căutarea, administrarea acestei baze de date destinate operațiilor, proceselor, utilajelor tehnologice din industria de pielărie, ce are drept scop respectarea prescripțiilor ecologice în vederea realizării unei producții ce protejează mediul, asigură sustenabilitatea acestei industrii.

CUVINTE CHEIE: bază de date, tehnologii ecologice, auxiliari chimici, pielărie, încălțăminte.

#### BASE DE DONNÉES POUR LES TECHNOLOGIES ÉCOLOGIQUES DANS L'INDUSTRIE DU CUIR

RÉSUMÉ. L'efficacité économique, le processus technologique, la recherche et les applications industrielles générées par cette dernière sont soutenus par l'information. Le développement d'une base de données où la gestion de données permet l'application des informations dans le secteur cuir-chaussures, afin de rendre l'activité plus efficace, devient une nécessité. Cet article présente les éléments de base: l'architecture, l'accès, le mode d'affichage des entrées, la recherche, la gestion de cette base de données pour les opérations, les procédés, les équipements technologiques de l'industrie du cuir, qui vise à respecter les prescriptions de l'environnement pour une production qui protège l'environnement et assure la durabilité de cette industrie.

MOTS CLÉS: base de données, technologies écologiques, produits chimiques auxiliaires, cuir, chaussures.

# **INTRODUCTION**

Leather and fur production is a pollutiongenerating process. In the current context, its reduction, for the purpose of sustainable development, is a major target of the industry. Thus during the technological process, raw materials are processed using appropriate chemicals and machines and the resulting assortments are based on operations and technological processes which induce variable degrees of pollution.

Leather and fur articles have restrictions regarding the content of certain chemical compounds considered toxic, according to regulations stipulated in products standards or various technical specifications.

The selection of the most adequate chemicals, operations, technologies, machines, in relation to the

## **INTRODUCERE**

Producția de piele și blană este un proces generator de poluare. În condițiile actuale, reducerea acesteia, în scopul unei dezvoltări sustenabile, este o țintă majoră a industriei. Astfel, asupra materiilor prime, în procesul tehnologic, se acționează cu produse chimice și utilaje adecvate, iar sortimentele rezultate sunt bazate pe operații și procese tehnologice ce induc grade variabile de poluare.

Articolele de piele și blană au restricții privind conținutul în unii compuși chimici considerați toxici, în baza unor reglementări stipulate în standardele de produs sau diverse specificații tehnice.

Selecția celor mai adecvate produse chimice, operații, tehnologii, utilaje, raportarea la stadiul

Correspondence to: Gheorghe BOSTACA, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro.

state of the art and leading to the best performance in terms of ecology, in the context of a diversified and rich offer of producers in the field, is an important operation which requires careful and exhaustive documentation, if possible.

This imperative and desideratum at the same time can be reached also by using information contained in databases dedicated to the ecologic issue.

Within the INNOVA LEATHER project, the essential concepts of database design are presented below, followed by an analysis of a database on clean technologies.

## DATABASE ARCHITECTURE

### **Technologies Used**

Technologies used to develop the database are:

- PHP - a powerful tool for creating dynamic and interactive web pages; PHP is widely used, it is free and it is an efficient alternative for its competitor, ASP from Microsoft;

- MySQL - a relational database management system; the most popular open-source RDBMS to date.

Using a simple approach, the architecture of the database defines:

- the ordering and data access criterion;

- the selection option within each data ordering criterion;

- the record and its structure.

tehnicii și care să conducă la cea mai bună performanță din punct de vedere ecologic, în condițiile unei oferte variate și bogate a firmelor producătoare de profil, este o operație importantă care obligă la o documentare atentă și pe cât posibil exhaustivă.

Acest imperativ, dar şi deziderat în acelaşi timp, poate fi atins şi prin utilizarea informaţiilor stocate în baze de date dedicate aspectului ecologic al problemei.

În cele ce urmează se prezintă, în cadrul proiectului INNOVA LEATHER, noțiunile esențiale de proiectare a bazelor de date, iar ulterior se va analiza o bază de date privind tehnologiile ecologice.

## ARHITECTURA BAZEI DE DATE

### Tehnologiile utilizate

Tehnologiile utilizate pentru dezvoltarea bazei de date sunt:

- PHP - un instrument puternic pentru realizarea de pagini web dinamice și interactive; PHP este utilizat la scară largă, este gratuit, și reprezintă o alternativă eficientă a competitorului său ASP de la Microsoft;

- MySQL - un sistem de gestiune a bazelor de date relațional; cel mai popular SGBD open-source la ora actuală.

Folosind o abordare simplificatoare, arhitectura bazei de date definește:

- criteriul de ordonare și acces la date;

- opțiunea de selecție în cadrul fiecărui criteriu de ordonare a datelor;

- înregistrarea, cât și structura acesteia.

Ordering and access criterion Criteriul de ordonare și acces	Processing chemicals Produse chimice de procesare	Operations <i>Operații</i>	Technological processes Procese tehnologice	Assortments Sortimente	Restricted chemicals for leather Produse chimice interzise în piele	Leather processing machines <i>Utilaje de</i> procesare a pielii
Selection option within the criterion Opţiunea de selecţie în cadrul criteriului	Liming Cenuşar	Liming Cenuşar	Footwear uppers Fețe încălțăminte	Footwear uppers Feţe încălţăminte		Liming Cenuşar
	Tanning <i>Tăbăcit</i>	Tanning <i>Tăbăcit</i>	Upholstery <i>Tapi ţerie</i>	Upholstery <i>Tapi</i> ţerie		Tanning <i>Tăbăcit</i>
	Dyeing <i>Vopsit</i>	Dyeing <i>Vopsit</i>	Clothing <i>Haine</i>	Clothing <i>Haine</i>	-	Dyeing <i>Vopsit</i>
	Surface finishing Finisat suprafaţa	Surface finishing Finisat suprafaţa	-	-		Surface finishing Finisat suprafaţa

## Table 1: Ordering and access criterion and selection option Tabelul 1: Criteriul de ordonare și acces și opțiunea de selecție

### **Breaking Down Information in Tables**

A good database design is one in which information is grouped in tables based on subjects, to reduce redundant data.

The division of elements of information into entities or major subjects such as Chemicals, Operations etc., in the case of the database for clean technologies/chemical auxiliaries/machines for leather processing is presented below. Subsequently, each subject becomes a table.

- A. Processing chemicals
- Name
- Producer
- Contact information
- Description, application, effects
- Other information
- Source
- B. Operations
- Name
- Description of execution
- Effects
- Source
- C. Technological processes
- Name
- Description of process
- Effects
- Users, application site

## Împărțirea informațiilor în tabele

O bună proiectare a unei baze de date este una în care informațiile sunt grupate în tabele pe baza subiectelor, pentru a reduce datele redundante.

Împărțirea elementelor de informații în entități sau subiecte majore, cum ar fi Produse chimice, Operații etc., în cazul bazei de date tehnologii nepoluante/auxiliari chimici/utilaje pentru prelucrarea pieilor este prezentată mai jos. Ulterior, fiecare subiect devine un tabel.

- A. Produse chimice de procesare
- Denumire
- Producător
- Date contact
- Descriere, mod de utilizare, efecte
- Alte informații
- Sursă
- B. Operații
- Denumire
- Descrierea modului de realizare
- Efecte
- Sursă
- C. Procese tehnologice
- Denumire
- Descrierea procesului
- Efecte
- Utilizatori, loc de aplicare

- Source
- D. Assortments
- Name
- Assortment description
- Effects
- Producers
- Source
- E. Restricted chemicals for leather
- Name
- Source
- F. Leather processing machines
- Name
- Producer
- Contact information
- Description, application, effects
- Image
- Other information
- Source

# ACCESS TO DATABASE

At the time this article was written, the database for clean technologies/chemical auxiliaries/machines for leather processing is open source (free access).

The database can be visited at the following address: http://tehnologii-ecologice.innovaleather.ro/

- Sursă
- D. Sortimente
- Denumire
- Descrierea sortimentului
- Efecte
- Producători
- Sursă
- E. Produse chimice interzise în piele
- Denumire
- Sursă
- F. Utilaje de procesare a pielii
- Denumire
- Producător
- Date contact
- Descriere, mod de utilizare, efecte
- Imagine
- Alte informații
- Sursă

# ACCESUL LA BAZA DE DATE

La data scrierii acestui articol, accesul la baza de date tehnologii nepoluante/auxiliari chimici/utilaje pentru prelucrarea pieilor este de tip open source (gratuit).

Baza de date are următoarea adresă web: http://tehnologii-ecologice.innovaleather.ro/



Figure 1. Database for clean technologies/chemical auxiliaries for leather processing Figura 1. Baza de date tehnologii nepoluante/auxiliari chimici pentru prelucrarea pieilor

For more information visit the INNOVALEATHER project website: http://innovaleather.ro/

BROWSING THE DATABASE

Browsing a web page or a database accessible using a web browser enables users to go from one page to another and discover its content.

In the case of this database there are two types of browsing:

1. primary browsing – the menus in bold which appear on each page;

2. secondary browsing – or submenus appearing when we reach our destination.

From the main menu illustrated below, the desired field is selected to search information in the database. For instance, we can set the pointer to "PROCESSING CHEMICALS" and click. Upon clicking a submenu will roll out (secondary browsing) containing liming, tanning, dyeing, surface finishing operations. If we want to further browse the site we can click on one

.

# NAVIGAREA ÎN BAZA DE DATE

Navigarea într-o pagină web, respectiv într-o bază de date accesibilă prin intermediul unui browser, permite utilizatorilor să ajungă de la o pagină la alta și să descopere conținutul acesteia.

Mai multe informații pot fi găsite pe site-ul proiectului INNOVALEATHER: http://innovaleather.ro/

În cazul prezentei baze de date avem două tipuri de navigare:

1. navigare primară – meniurile cu text îngroșat care apar pe fiecare pagină;

2. navigare secundară – sau submeniurile care apar atunci când ne apropiem de destinație.

Din meniul principal afişat mai jos se selectează domeniul de căutare a informațiilor în baza de date. De exemplu, se fixează cursorul pe meniul "PRODUSE CHIMICE PROCESARE" și se dă click. La acțiunea click se va derula un submeniu (navigare secundară) care conține operațiile cenuşar, tăbăcit, vopsit, finisat suprafața. În cazul în care vrem să mergem mai în of the operations and thus access a list of processing chemicals used in the chosen operation. Similarly, the other menus, Operations, Technological processes, Assortments, Restricted chemicals, Processing Machines, as well as their submenus have browsing characteristics similar to those presented here. profunzime cu acțiunea de navigare în site, putem da click pe una din operații și vom accesa astfel o listă cu produsele chimice de procesare folosite în cadrul operației alese. Analogic, celelalte meniuri, operații, procese tehnologice, sortimente, produse chimice interzise, utilaje procesare piele, precum și submeniurile aferente lor au caracteristici de navigare similare cu cele expuse aici.

= PRODUSE CHIMICE PROCESARE
Cenusar
Tabacit
Vopsit
Finisat suprafata
= OPERATII
PROCESE TEHNOLOGICE
= SORTIMENTE
PRODUSE CHIMICE INTERZISE
UTILAJE PROCESARE PIELE
Figure 2 Database menu

Figure 2. Database menu Figura 2. Meniul bazei de date

## DETAILED DISPLAY OF RECORDS

In the first phase, records in the database are briefly presented without displaying full information. In order to display full information available in the database for a specific record, one can click on the "Details..." link or on the product name, operation, machine etc. For instance, clicking on the Desencalante SE-01 product will have the following result:

# AFIŞAREA DETALIATĂ A ÎNREGISTRĂRILOR

Într-o primă fază, înregistrările din baza de date sunt expuse sumar, fără a fi afişată în mod complet informația. Pentru a se afişa complet informațiile din baza de date pentru o anumită înregistrare, se dă click pe linkul "Detalii" sau pe numele produsului, operației, utilajului etc. Ca un exemplu, rezultatul la acțiunea click pe produsul Desencalante SE-01 va fi:

## 😑 Desencalante SE-01

Denumire: Desencalante SE-01
Producator: Cromogenia
Date de contact: cromogenia@cromogenia.com
Descriere, mod de utilizare, efecte: Produs organic de decalcificare complet liber de saruri de amoniu. Decalcifica in profunzime, asigurand o decalcificare completa, chiar si la pieile grele si cu grosime mare, intr-un timp scurt. La sfarsitul operatiei, pH-ul este in jur de 8, ceea ce permite o samaluire in conditii foarte bune.

Alte informatii: nu exista

Sursa: Cromogenia news

Figure 3. Product details Figura 3. Detalii produse

## SEARCHING THE DATABASE

The database was designed to comprise a search engine for operations, technologies, assortments, machines based on their full or partial name, and even starting from their first letter. For instance, in order to search the database for a product, the name of the product desired will be introduced in the search field. For "Decaltal A-N" we can introduce the full name or just a part of it. If we only introduce "Decaltal" we will have several products with similar names, and the result will be that presented in Figure 4. For more information, we will click on "Details...".

# CĂUTAREA ÎN BAZA DE DATE

Baza de date a fost proiectată cu un motor de căutare a operațiilor, tehnologiilor, sortimentelor, utilajelor după denumirea completă, parțială și chiar după prima literă a acestora. De exemplu, pentru a realiza acțiunea de căutare în baza de date a unui produs, se va introduce în câmpul de căutare numele produsului pe care dorim să îl căutăm. Pentru "Decaltal A-N" vom introduce tot numele sau o parte din el. În cazul în care vom introduce doar "Decaltal", vom avea mai multe produse cu nume asemănătoare, iar rezultatul va fi cel din Figura 4. Pentru informați suplimentare vom da click pe "Detalii...".

Cauta	decaltal
•	Produse chimice de procesare
De	ecaltal A-N , BASF
Ag	enti de decalcificare liberi de azot
De	talii
De	ecaltal ES-N Liquid , BASF
Ag	enti de decalcificare liberi de azot
De	talii

Figure 4. Searching the database Figura 4. Căutarea în baza de date

## DATABASE ADMINISTRATION

Database administration is done by the administrator (ICPI). It implies updating existing information and deleting outdated information.

There is the possibility that the database will no longer be operational at a certain time, due to software or hardware errors or other unforeseen causes. In this sense measures have been taken so that the database would be restored as soon as possible and with minimal loss of information. For this purpose, the database administrator is elaborating strategies of periodical backup for the database and of restoring it based on a safety copy (back-up).

Access to the administrator account of the database is done by means of a username and

# ADMINISTRAREA BAZEI DE DATE

Revine în sarcina administratorului (ICPI). Ea constă în aducerea la zi a informațiilor, cât și în ștergerea celor care nu mai sunt de actualitate, respectiv se perimează.

Există posibilitatea ca baza de date să nu mai fie operațională la un moment dat, din cauza unor erori software sau hardware sau din alte cauze neprevăzute. În această direcție au fost luate măsuri ca baza de date să fie refăcută într-un timp cât mai scurt și cu pierderi minime de informații. În acest scop, administratorul bazei de date elaborează strategii de salvare periodică a bazei de date și de refacere a acesteia pe baza unor copii de siguranță (back-up).

Accesul la partea de administrare a bazei de date se face pe bază de nume de utilizator și parolă. În acest

password. Thus, the possibility of unauthorized access to data is eliminated.

The basic sources for information gathering are publications received by ICPI, technical sheets provided by producers, as well as those available on the Internet.

## CONCLUSIONS

The presented database is a relational one, in which data, seen as attributes of real entities, are stored in tables and interconnected through relations. This manner of structuring data, based on connections between data, eliminates redundancy, so that storing and modifying information is done in a single area, and in terms of functionality, this structure enables finding, filtrating, ordering and aggregation of data.

#### Acknowledgements

This paper has been financed by the European Fund for Regional Development and the Romanian Government in the framework of Sectoral Operational Programme CCE-AXIS 2, Operation 2.1.2, through the INNOVA-LEATHER project: «Innovative technologies for leather sector increasing technological competitiveness by RDI, quality of life and environmental protection» – contract no. 242/20.09.2010 ID 638 COD SMIS-CSNR 12579.

## REFERENCES

- 1. www. Leathermag.com/news
- 2. http://en.wikipedia.org/wiki/MySQL
- 3. www.flotterweb.de
- 4. www.sctech.it
- 5. www.silvateam.com

fel se elimină posibilitatea accesului neautorizat la date.

Sursele de bază pentru achizițiile de informații reprezintă publicațiile primite la ICPI, fișele tehnice oferite de producători, cât și cele prezente pe Internet.

## CONCLUZII

Baza de date prezentată este de tip relațional, în care datele, văzute ca atribute ale entităților reale, sunt stocate în tabele și sunt legate între ele prin relații. Acest mod de structurare a datelor, bazat pe legături între date, permite eliminarea redundanței, astfel încât stocarea și modificarea unei informații se face într-un singur loc, iar din punct de vedere funcțional, această structură permite regăsirea, filtrarea, ordonarea și agregarea datelor.

#### Mulţumiri

Această lucrare a fost finanțată de către Fondul European de Dezvoltare Regională și de către Guvernul României în cadrul Programului Operațional Sectorial CCE-AXA 2, Operațiunea 2.1.2, prin proiectul INNOVA-LEATHER: "Tehnologii inovative pentru sectorul de pielărie care să asigure creșterea competitivității prin CDI, calității vieții și protecția mediului" – contract nr. 242/20.09.2010 ID 638 COD SMIS – CSNR 12579.

## **BIOCOMPATIBILITY STUDY OF COLLAGEN NERVE CONDUCTORS**

## STUDIU DE BIOCOMPATIBILITATE A CONDUCTORILOR NERVOȘI DIN COLAGEN

#### Madalina Georgiana ALBU<sup>1\*</sup>, Irina TITORENCU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INCDTP - Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, Romania

<sup>2</sup>"Nicolae Simionescu" Institute of Biology and Cellular Pathology, Bucharest, Romania

#### **BIOCOMPATIBILITY STUDY OF COLLAGEN NERVE CONDUCTORS**

ABSTRACT. Peripheral nerve lesions are the cause of many lifelong disabilities, although peripheral nerves have self-regeneration capacity for less severe lesions. The paper presents nerve conductors developed based on collagen, with well-established properties and dimensions as required by peripheral nerve regeneration. These new materials have a native fibrillar structure of collagen; they are resistant to temperature, enzymatic degradation; they have a uniform microporous structure with pores of 5-20  $\mu$ m, internal diameter of 1.3 mm and are biocompatible with neural cells. The paper also presents the results of the biocompatibility study of collagen nerve conductors.

KEY WORDS: nerve conductors, neural cells, biocompatibility.

#### STUDIU DE BIOCOMPATIBILITATE A CONDUCTORILOR NERVOȘI DIN COLAGEN

REZUMAT. Leziunile nervilor periferici sunt cauza multor dizabilități de-a lungul vieții, deși nervii periferici prezintă capacitatea de auto-regenerare pentru leziunile mai puțin severe. În lucrare se prezintă conductori nervoși, care au fost dezvoltați pe bază de colagen, cu proprietăți și dimensiuni bine stabilite conform cerințelor regenerării nervilor periferici. Aceste materiale noi prezintă o structură fibrilară nativă a colagenului, sunt rezistente la temperatură, la degradare enzimatică, au o structură microporoasă uniformă cu pori de 5-20 µm, diametru intern de 1,3 mm și sunt biocompatibile cu celule neuronale. Lucrarea prezintă, de asemenea, rezultatele studiului de biocompatibilitate a conductorilor nervoși din colagen.

 ${\sf CUVINTE\,CHEIE:\, conductor i\, nervos i, celule\, neuronale, bio compatibilitate.}$ 

#### ÉTUDE DE BIOCOMPATIBILITÉ DES CONDUCTEURS NERVEUX DE COLLAGÈNE

RÉSUMÉ. Les lésions des nerfs périphériques sont la cause de nombreuses infirmités au long de la vie, bien que les nerfs périphériques ont la capacité d'autorégénération pour les blessures moins graves. Cet article présente des conducteurs nerveux développés à base de collagène, qui ont des propriétés et dimensions bien établies selon les exigences de la régénération des nerfs périphériques. Ces nouveaux matériaux ont une structure fibrillaire native de collagène, ils sont résistants à la température et à la dégradation enzymatique, ils ont une structure uniforme microporeuse avec des pores de 5-20 µm, un diamètre intérieur de 1,3 mm et sont biocompatibles avec les cellules neuronales. Cet article présente aussi les résultats de l'étude de biocompatibilité des conducteurs nerveux de collagène.

MOTS CLÉS: conducteurs nerveux, cellules neuronales, biocompatibilité.

# **INTRODUCTION**

Repairing nerve lesions is a serious health problem annually affecting 2.8% of patients [1]. In the annual database there are about 360,000 cases of peripheral nerve injuries in the U.S. and over 300,000 in Europe [2]. This type of injury is the cause of many lifelong disabilities, although peripheral nerves have self-regeneration capacity for less severe injuries. Therefore, there is a continuous international concern for a better recovery of nerve functions. Suturing terminal ends is an effective method for short-term nerve lesions while long-term nerve injuries require tubular structures [3].

## **INTRODUCERE**

Repararea leziunilor nervoase este o problemă gravă de sănătate care afectează anual 2,8% din pacienți [1]. În baza anuală de date există aproximativ 360,000 de cazuri de leziuni periferice nervoase în SUA, iar în Europa peste 300,000 [2]. Acest tip de leziuni sunt cauza multor dizabilități de-a lungul vieții, deși nervii periferici prezintă capacitatea de auto-regenerare pentru leziunile mai puțin severe. De aceea, pe plan internațional există o continuă preocupare pentru o recuperare mai bună a funcțiunilor nervoase. Suturarea la capetele terminale este o metodă eficientă pentru leziunile nervoase scurte, în timp ce leziunile nervoase lungi necesită structuri tubulare [3].

Correspondence to: Madalina Georgiana ALBU, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, email:madalinaalbu@gmail.com.

Autologous nerve grafts are considered "gold standard" for long lesion repair, but for these, available tissues are limited, and the tissue sizes and structures are asymmetric [1-4].

Therefore nerve grafts have been developed, through bioengineering, from polymeric materials with well-established properties and dimensions as required by peripheral nerve regeneration. These materials are available in a wide range, from polymers of natural origin to non-degradable and biodegradable synthetic polymers.

There are many techniques for manufacturing polymers in order to obtain nerve conductors. Natural polymers used to produce nerve conductors include chitosan [5-11], collagen [12-24], gelatin [25-30], hyaluronic acid (HA) [31-34] and silk fibers [35, 36]. These polymers provide excellent biocompatibility, they are an ideal base for attachment and functionalization of cells, they decrease the frequency of immune response, they provide appropriate signals to cells without requiring growth factors and can be degraded by natural enzymes [37-39]. However, natural polymers have variations and require purification and characterization from batch to batch. Moreover, most of them do not have good mechanical strength and degrade relatively quickly in vivo [37-39]. Often natural polymers require chemical modification and cross-linking or combinations with other structural components such as synthetic polymers with good mechanical properties. Due to their low denaturation temperature and thermal stability, natural polymers are generally produced at room temperature by injection, immersion and electrospinning from polymer solutions.

An ideal biodegradable conductor should involve properties of maintaining its integrity and structure, to allow cell-cell communication and thus restore tissue during regeneration processes. For this to be achieved, the vital factors are mechanical properties, processing and material biocompatibility.

This paper presents the biocompatibility study with isolated neurons from neuroblastoma and glioma cell line of a nerve conductor from collagen obtained through a special technique [40]. Grefele nervoase autologe sunt considerate "gold standard" pentru repararea leziunilor lungi, dar pentru acestea ţesuturile disponibile sunt limitate, iar dimensiunile şi structurile tisulare sunt asimetrice [1–4].

Ca urmare, au fost dezvoltate, prin bioinginerie, grefe nervoase din materiale polimerice care au proprietăți și dimensiuni bine stabilite conform cerințelor regenerării nervilor periferici. Aceste materiale se găsesc într-o gamă largă, de la polimeri de origine naturală până la polimeri sintetici nedegradabili și biodegradabili.

Există numeroase tehnici de fabricare a polimerilor pentru obținerea conductorilor nervoși. Polimerii naturali utilizați pentru fabricarea conductorilor nervoşi includ chitosanul [5-11], colagenul [12-24], gelatina [25-30], acidul hialuronic (HA) [31-34] și fibrele de mătase [35, 36]. Acești polimeri oferă biocompatibilitate excelentă, reprezintă un suport ideal pentru ataşarea şi funcționalizarea celulelor, scad frecvența răspunsului imun, furnizează semnale corespunzătoare celulelor fără a necesita factori de creștere și pot fi degradate de enzime naturale [37-39]. Totuși, polimerii naturali prezintă variații și necesită purificare și caracterizare de la lot la lot. Mai mult, cele mai multe nu au rezistență mecanică bună și se degradează in vivo relativ repede [37-39]. Adesea polimerii naturali necesită modificări chimice și reticulări sau combinații cu alte componente structurale, cum ar fi polimerii sintetici cu proprietăți mecanice bune. Datorită temperaturii lor de denaturare scăzute și stabilității termice, polimerii naturali sunt în general fabricați la temperatura camerei prin injectare, imersare și electrofilare din soluții de polimeri.

Un conductor ideal biodegradabil ar trebui să implice proprietățile de menținere a integrității și structurii acesteia, pentru a permite comunicarea celulă-celulă și implicit refacerea țesutului în timpul proceselor de regenerare. Pentru ca aceasta să fie realizat, factorii vitali sunt proprietățile mecanice, procesarea și biocompatibilitatea materialului.

Această lucrare prezintă studiul de biocompatibilitate cu neuroni izolați din neuroblatom și celule gliale a unui conductor nervos din colagen obținut printr-o tehnică specială [40].

# MATERIALS AND METHODS

A collagen conductor obtained using a special technology [40] in the Collagen Department of INCDTP - Division ICPI constituted the subject of the biocompatibility study. FT-IR, DSC, SEM analyses, water absorption and enzymatic degradation were performed using the previously described methods of analysis [41-43].

#### **Cell Culture**

For *in vitro* citocompatibility tests we used two different cell lines: HTB11 (neuroblastoma cell line derived from human bone marrow) and HTB14 glioma cell line. The cells were seeded onto collagen samples at 25×10<sup>3</sup> cells/cm<sup>2</sup> density, and cultured in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) with 1‰ glucose supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS), 100 U/I penicillin, 100 U/I streptomycin and 50 U/I neomycin. The cell viability was assessed at 72 h after seeding.

### **Cell Viability**

Cell viability was determined by MTT (Sigma Germany) assay - a colorimetric method for the determination of cell densities. The assay is dependent on the cleavage of the yellow tetrazolium salt to the purple formazan crystals by metabolic active cells. Because tetrazolium salts are reduced to a colored formazan only by metabolically active cells, these assays detect viable cells exclusively. The cells on collagen samples were incubated with 0.5mg/mL of MTT for 4 h and then the medium was decanted, formazan salts were dissolved with 0.1N HCl in anhydrous isopropanol and the optical density of the formazan solution was read on a TECAN 24-well plate reader. As positive control we used cells grown only in culture medium. The results were expressed as viability percentage.

## MATERIALE ȘI METODE

Un conductor de colagen obținut după o tehnologie specială [40] în Departamentul Colagen al INCDTP - Sucursala ICPI a fost materialul studiului de biocompatibilitate. Analizele FT-IR, DSC, SEM, absorbție de apă și degradare enzimatică au fost efectuate după metodele de analiză descrise anterior [41-43].

#### **Cultura celulelor**

Pentru testele de citocompatibilitate *in vitro* s-au utilizat două tipuri diferite de celule: HTB11 (celule neuroblatom derivate din măduvă osoasă umană) și celule gliale HTB14. Celulele au fost așezate pe probele de colagen la o densitate de 25×10<sup>3</sup> celule/cm<sup>2</sup>, și cultivate în Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) cu 1‰ glucoză suplimentată cu 10% ser fetal de bovine (FBS), 100 U/I penicilină, 100 U/I streptomicină și 50 U/I neomicină. Viabilitatea celulelor s-a evaluat la 72 h după însămânțare.

## Viabilitatea celulelor

Viabilitatea celulelor a fost determinată prin analiză MTT (Sigma, Germania) - o metodă colorimetrică pentru determinarea densităților celulelor. Analiza depinde de clivajul sării galbene de tetrazolium la cristalele violet de formazan prin celulele active metabolic. Datorită faptului că sărurile de tetrazolium se reduc la formazan colorat doar prin intermediul celulelor active metabolic, aceste analize detectează doar celulele viabile. Celulele de pe probele de colagen au fost incubate cu 0,5mg/mL de MTT timp de 4 h și apoi s-a decantat mediul, sărurile de formazan s-au dizolvat cu 0,1N HCl în izopropanol anhidru și s-a citit densitatea optică a soluției de formazan cu o placă Petri de 24 de godeuri TECAN. Ca martor pozitiv s-au utilizat celule crescute doar în mediu de cultură. Rezultatele au fost exprimate în procentaj de viabilitate.

## **RESULTS AND DISCUSSIONS**

Generally, an ideal nerve conductor must be noncytotoxic, permeable, flexible enough, with an adequate degradation rate in order to enable axon regeneration and have minimal inflammatory responses [4].

The collagen nerve conductor used (Figure 1) was characterized through FT-IR spectrophotometric analyses, DSC thermal analyses, morphologic analyses such as water absorption and SEM, and enzymatic degradation.

## **REZULTATE ȘI DISCUȚII**

În general, un conductor nervos ideal trebuie să fie ne-citotoxic, permeabil, suficient de flexibil, cu o viteză de degradare corespunzătoare ca să poată furniza regenerarea axonilor și să prezinte răspunsuri inflamatorii minime [4].

Conductorul nervos din colagen (Figura 1) utilizat a fost caracterizat prin analize spectrofotometrice FT-IR, analize termice DSC, analize morfologice ca absorbția de apă și SEM, și degradare enzimatică.



Figure 1. Collagen nerve conductor Figura 1. Conductor nervos din colagen

FT-IR analyses show that the triple helix structure of the collagen was left intact, and the collagen used preserved its characteristic bands at 3340 cm<sup>-1</sup> for amide A, 2929 cm<sup>-1</sup> for amide B, 1650 cm<sup>-1</sup> for amide I, 1550 cm<sup>-1</sup> for amide II and 1240 cm<sup>-1</sup> for amide I, as it can be seen in Figure 2. Analizele FT-IR arată că structura triplu helicoidală a colagenului a rămas intactă, colagenul utilizat păstrându-și benzile caracteristice la 3340 cm<sup>-1</sup> pentru amida A, 2929 cm<sup>-1</sup> pentru amida B, 1650 cm<sup>-1</sup> pentru amida I, 1550 cm<sup>-1</sup> pentru amida II și 1240 cm<sup>-1</sup> pentru amida I, așa cum se poate vedea din Figura 2.



Figure 2. FT-IR spectrum of nerve conductor Figura 2. Spectru FT-IR al conductorului nervos

Thermal analyses, as well as enzymatic degradation also show good stability of the nerve conductor. The latter presents a denaturation temperature of 94.8°C in nitrogen atmosphere and degrades *in vitro* in a collagenase solution by 54% after 3 weeks.

SEM images in Figure 3, in section (a) and on the surface (b), exhibit homogenous porous structures, with interconnected pores of sizes ranging between 5-20  $\mu$ m, and the inner diameter is approximately 1.3 mm.

Analizele termice, cât și degradarea enzimatică, arată de asemenea o bună stabilitate a conductorului nervos. Acesta prezintă o temperatură de denaturare la 94,8°C în atmosferă de azot și se degradează *in vitro* într-o soluție de colagenază în proporție 54% după 3 săptămâni.

Imaginile SEM din Figura 3, în secțiune (a) și pe suprafață (b), prezintă structuri poroase omogene, cu pori interconectați de dimensiuni cuprinse între 5-20  $\mu$ m, iar diametrul interior este de aproximativ 1,3 mm.



Figure 3. SEM images of collagen conductor, a) section; b) surface Figura 3. Imagini SEM ale conductorului de colagen, a) secțiune; b) suprafață

Due to the obtaining technology, the nerve conductor absorbs up to 80% water, a low amount compared to spongious forms which absorb up to 300-400% water.

The collagen conductor with the established characteristics was tested in terms of biocompatibility with HTB11 and HTB14 cells. Viability results are presented comparatively in Figure 4, and fluorescence microscopy images in Figure 5. Datorită tehnologiei de obținere, conductorul nervos absoarbe o cantitate de până la 80% apă, cantitate mică comparativ cu bureții spongioși care absorb până la 300-400% apă.

Conductorul colagenic cu caracteristicile stabilite a fost testat din punct de vedere al biocompatibilității cu celulele HTB11 și HTB14. Rezultatele de viabilitate sunt prezentate comparativ în Figura 4, iar imaginile de microscopie de fluorescență în Figura 5.







Figure 5. Cell cultures a) HTB14 and b) HTB11 one week from seeding on the nerve conductor; left – phase contrast, right – Hoechst colouring
Figura 5. Culturi de celule a) HTB14 şi b) HTB11 la o săptămână de la însămânţare pe conductorul nervos; stânga – contrast de fază, dreapta – colorare cu Hoechst

As it can be noticed in Figures 4 and 5, the nerve conductor supported the adhesion and growth of neural cells, A higher degree of colonization was recorded in the case of astrocytes (HTB14), results confirmed by MTT analyses (Figure 4). Aşa cum se poate vedea din Figurile 4 şi 5, conductorul nervos a susţinut adeziunea şi creşterea celulelor neuronale. Un grad mai înalt de colonizare a fost înregistrat în cazul astrocitelor (HTB14), rezultate confirmate de analizele MTT (Figura 4).

# CONCLUSIONS

Nerve conductors based on collagen were developed, with well-established properties and sizes. These materials present a native collagen fibrillar structure, they are resistant to temperature, to enzymatic degradation, they have a uniform microporous structure with pores of 5-20  $\mu$ m and diameter of 1.3 mm, they are biocompatible with neural cells. Due to physical-chemical, morphologic and biocompatibility characteristics, the collagen nerve conductor proved to be a promising biomaterial for nerve regeneration.

### Acknowledgements

This paper was financed by CNCSIS-UEFISCDI, PNII – IDEI project, financing contract no. 1177/2009, CNCSIS Code 1429.

## CONCLUZII

Au fost dezvoltați conductori nervoși, pe bază de colagen, cu proprietăți și dimensiuni bine stabilite. Aceste materiale prezintă o structură fibrilară nativă a colagenului, sunt rezistente la temperatură, la degradare enzimatică, au o structură microporoasă uniformă cu pori de 5-20 µm și diametru de 1,3 mm, sunt biocompatibile cu celulele neuronale. Datorită caracteristicilor fizico-chimice, morfologice și de biocompatibilitate, conductorul nervos de colagen s-a dovedit un biomaterial promițător pentru regenerarea nervoasă.

#### Mulţumiri

Această lucrare a fost finanţată de CNCSIS-UEFISCDI, proiect PNII – IDEI, contract de finanţare nr. 1177/2009, Cod CNCSIS 1429.

# REFERENCES

- 1. Belkas, J.S., Shoichet, M.S., Midha, R., Neurol. Res., 2004, 26, 2, 151–160.
- 2. Noble, J., Munro, C.A., Prasad, V.S.S.V., Midha, R., J. Trauma, 1998, 45, 1, 116–122.
- 3. Bellamkonda, R.V., Biomaterials, 2006, 27, 19, 3515–3518.
- 4. de Ruiter, G.C.W., Malessy, M.J.A., Yaszemski, M.J., Windebank, A.J., Spinner, R.J., Neurosurg. Focus, 2009, 26, 2, 1–9.
- 5. Wang, W., Itoh, S., Matsuda, A. et al., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2008, 85, 4, 919–928.
- 6. Wang, X., Hu, W., Cao, Y., Yao, J., Wu, J., Gu, X., Brain, 2005, 128, 8, 1897–1910.
- 7. Wang, D.-Y., Huang, Y.-Y., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2008, 85, 2, 434–438.
- 8. Wang, A., Ao, Q., Wei, Y. et al., *Biotechnol. Lett.*, 2007, 29, 11, 1697–1702.
- 9. Freier, T., Montenegro, R., Koh, H.S., Shoichet, M.S., Biomaterials, 2005, 26, 4624–4632.
- 10. Xie, F., Qing, F.L., Gu, B., Liu, K., Guo, X.S., Microsurg., 2008, 28, 6, 471–479.
- 11. Pfister, L.A., Papalo "izos, M., Merkle, H.P., Gander, B., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2007, 80, 4, 932–937.
- 12. Alluin, O., Wittmann, C., Marqueste, T. et al., *Biomaterials*, 2009, 30, 3, 363–373.
- 13. Li, S.-T., Archibald, S.J., Krarup, C., Madison, R.D., Clin. Mater., 1992, 9, 3-4, 195–200.
- 14. Chamberlain, L.J., Yannas, I.V., Hsu, H.-P., Spector, M., J. Comp. Neurol., 2000, 417, 4, 415–430.
- 15. Harley, B.A., Spilker, M.H., Wu, J.W. et al., Cells Tissues Organs, 2004, 176, 1-3, 153–165.
- 16. Yao, L., de Ruiter, G.C.W., Wang, H. et al., *Biomaterials*, **2010**, 31, 22, 5789–5797.
- 17. Okamoto, H., Hata, K.-I., Kagami, H. et al., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2010, 92, 3, 859–868.
- 18. Bozkurt, A., Deumens, R., Beckmann, C. et al., *Biomaterials*, 2009, 30, 2, 169–179.
- 19. Bozkurt, A., Brook, G.A., Moellers, S. et al., *Tissue Eng.*, **2007**, 13, 12, 2971–2979.
- Kroehne, V., Heschel, I., Sch<sup>--</sup>ugner, F., Lasrich, D., Bartsch, J.W., Jockusch, H., J. Cell. Mol. Med., 2008, 12, 5A, 1640–1648.
- 21. Ahmed, M.R., Vairamuthu, S., Shafiuzama, M.D., Basha, S.H., Jayakumar, R., Brain Res., 2005, 1046, 1-2, 55–67.
- 22. Ahmed, M.R., Venkateshwarlu, U., Jayakumar, R., Biomaterials, 2004, 25, 13, 2585–2594.

333

- 23. Hu, X., Huang, J., Ye, Z. et al., *Tissue Eng. Part A*, **2009**, 15, 11, 3297–3308.
- 24. Wang, X., Zhang, J., Chen, H., Wang, Q., J. Appl. Polym. Sci., 2009, 112, 6, 3652–3662.
- 25. G´amez, E., Goto, Y., Nagata, K., Iwaki, T., Sasaki, T., Matsuda, T., Cell Transplant., 2004, 13, 5, 549–564.
- 26. Chang, J.-Y., Ho, T.-Y., Lee, H.-C. et al., Artif. Organs, 2009, 33, 12, 1075–1085.
- 27. Liu, B.-S., J. Biomed. Mater. Res. Part A, **2008**, 87, 4, 1092–1102.
- 28. Lu, M.-C., Hsiang, S.-W., Lai, T.-Y., Yao, C.-H., Lin, L.-Y., Chen, Y.-S., J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 2007, 18, 7, 843–863.
- 29. Chen, Y.-S., Chang, J.-Y., Cheng, C.-Y., Tsai, F.-J., Yao, C.-H., Liu, B.-S., Biomaterials, 2005, 26, 18, 3911–3918.
- 30. Chang, J.-Y., Lin, J.-H., Yao, C.-H., Chen, J.-H., Lai, T.-Y., Chen, Y.-S., *Macromol. Biosci.*, **2007**, 7, 4, 500–507.
- 31. Miyamoto, K., Sasaki, M., Minamisawa, Y., Kurahashi, Y., Kano, H., Ishikawa, S.-I., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 2004, 70, 4, 550–559.
- 32. Sakai, Y., Matsuyama, Y., Takahashi, K. et al., Biomed. Mater. Eng., 2007, 17, 3, 191–197.
- 33. Leach, J.B., Schmidt, C.E., Biomaterials, 2005, 26, 2, 125–135.
- 34. Jansen, K., van der Werff, J.F.A., van Wachem, P.B., Nicolai, J.-P.A., de Leij, L.F.M.H., Van Luyn, M.J.A., *Biomaterials*, **2004**, 25, 3, 483–489.
- 35. Yang, Y., Ding, F., Wu, J. et al., *Biomaterials*, 2007, 28, 36, 5526–5535.
- 36. Madduri, S., Papaloizos, M., Gander, B., Biomaterials, 2010, 31, 8, 2323–2334.
- 37. Chiono, V., Tonda-Turo, C., Ciardelli, G., Int. Rev. Neurobiol., 2009, 87, 173–198.
- 38. Ciardelli, G., Chiono, V., *Macromol. Biosci.*, **2006**, 6, 1, 13–26.
- 39. Schmidt, C.E., Leach, J.B., Annu. Rev. Biomed. Eng., 2003, 5, 293–347.
- 40. Patent Application no. A / 01336 from 7.12.2011.
- 41. Albu, M.G., Ficai, A., Lungu, A., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3, 39-50.
- 42. Albu, M.G., Titorencu, I., Chelaru, C., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 1, 11-20.
- 43. Albu, M.G., Ferdeş, M., Giurginca, M., Chelaru, C., Constantinescu, R., Ghica, M.V., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 191-200.
# **SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII**

PROGRAMUL DE COOPERARE TRANSFRONTALIERĂ ENPI **UNGARIA-SLOVACIA-ROMÂNIA-UCRAINA** A TREIA SOLICITARE DE PROPUNERI



Agenția Națională de Dezvoltare din Ungaria (în calitate de Autoritate Comună de Management a programului) în colaborare cu Ministerul Agriculturii și Dezvoltării Rurale din Slovacia, cu Ministerul Dezvoltării Regionale și Turismului din România și cu Ministerul Dezvoltării Economice și Comerțului din Ucraina (în calitate de Autorități Naționale) a lansat a treia solicitare de propuneri de proiecte în cadrul Programului de Cooperare Transfrontalieră ENPI, Ungaria-Slovacia-România-Ucraina 2007-2013 în data de **30 Septembrie 2011**.

Proiectele trebuie depuse la Secretariatul Tehnic Comun al Programului din Budapesta, Ungaria.

Termenul limită pentru depunerea proiectelor: **31 ianuarie 2012, ora 14** (GMT+1 - ora Europei Centrale – Ungaria/Slovacia).

Mai multe informații: http://huskroua-cbc.net/

### PROGRAMUL DE COOPERARE TRANSFRONTALIERĂ UNGARIA-ROMÂNIA 2007-2013



Programul De Cooperare Transfrontalieră Ungaria-România 2007-2013

În data de 29 August 2011, Agenția Națională de Dezvoltare din Ungaria, în colaborare cu Ministerul Dezvoltării Regionale și Turismului, a lansat cea de-a cincea solicitare de propuneri de proiecte HURO.

### Domenii eligibile

Această solicitare de propuneri se adresează în special proiectelor de investiții, care vizează îmbunătățirea sau dezvoltarea infrastructurii transfrontaliere de transport, comunicații și mediu, precum și a infrastructurii de afaceri, turism, cercetare, sănătate și prevenire a riscurilor comune.

### Aplicanți eligibili

Organizațiile eligibile sunt cele care acționează în beneficiul public (instituții de stat, administrații publice locale, organizații non-profit, camere de comerț etc.), și își desfășoară activitatea în aria eligibilă a programului: Timiș, Arad, Bihor, Satu-Mare, Csongrád, Békés, Hajdú-Bihar, Szabolcs-Szatmár-Bereg. Proiectele trebuie să aibă un caracter transfrontalier și să fie realizate de către organizații partenere de pe o parte și cealaltă a graniței.

### Buget alocat

Fondurile europene alocate acestei solicitări însumează **51 398 714 euro**. Proiectele selectate vor beneficia de finanțare din partea Uniunii Europene, prin Fondul European de Dezvoltare Regională (FEDR), completată de co-finanțarea națională a celor două State Membre participante în Program, Ungaria și România.

### Depunerea proiectelor

Proiectele trebuie trimise exclusiv prin poștă sau poștă rapidă la sediul STC din Budapesta (VÁTI Nonprofit Kft., H-1016 Budapest, Gellérthegy u. 30-32). Termenul limită de depunere este **31 ianuarie 2012**, data poștei. Cererile trimise ulterior vor fi automat respinse.

Mai multe informații: http://www.huro-cbc.eu/

### PROGRAM DE CERCETARE ROMÂNIA-ELVEȚIA 2011-2016

Swiss National Science Foundation

Swiss National Science Foundation (SNSF) și Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI), sunt organizațiile responsabile în implementarea acestui program de cooperare. Bugetul total alocat pentru JRPs (Joint Research Projects) este de 10.35 Mil CHF (85% contribuție elvețiană, 15% contribuție românească). Valoarea maximă alocată pe JRP va fi de 450,000 CHF.

Ariile tematice:

- Boli majore: cancer, boli cardiovasculare, diabet și obezitate;
- Impactul deșeurilor și al poluanților asupra mediului și climei;
- Energie sustenabilă;
- Creștere economică și disparități sociale.

Va fi lansată o singură competiție (30 septembrie 2011), termenul limită de depunere a aplicațiilor fiind **31 ianuarie 2012**. Propunerile de proiecte vor fi elaborate de către echipe de cercetători din Elveția împreună cu echipe de cercetători din România și vor fi depuse de aplicanții elvețieni, utilizând sistemul electronic *my*SNF.

Mai multe informații: http://uefiscdi.gov.ro

### COOPERARE ÎN DOMENIUL ȘTIINȚEI ȘI TEHNOLOGIEI ROMÂNIA ȘI REPUBLICA POPULARĂ CHINEZĂ

### Fundamentele cooperării

În baza Acordului privind colaborarea ştiinţifică şi tehnică între Guvernul României şi Guvernul Republicii Populare Chineze, cele două state oferă sprijin financiar pentru proiecte comune de cercetare ştiinţifică depuse de către instituţii care au ca obiectiv cercetarea-dezvoltarea din România şi din RP Chineză. Propunerile trebuie depuse simultan în ambele ţări; numai proiectele selectate de comun acord vor beneficia de finanţare pentru mobilităţile echipelor de cercetare în scopul atingerii obiectivelor stabilite în respectivele proiecte.

### Teme de cercetare

- Transport ecologic
- Energii regenerabile
- Mediu și schimbări climatice
- Agricultură, Tehnologii Alimentare și Biotehnologie
- Tehnologia informației și comunicațiilor
- Sănătate și biomedicină

### Condiții de eligibilitate

Propunerile trebuie depuse de către o singură entitate de cercetare, cu rol de coordonator, din fiecare țară. Universitatea sau organizația de cercetare din România desemnează un conducător de proiect care trebuie să aibă în derulare un proiect de cercetare din domeniul și cu tematica în care inițiază cooperarea bilaterală. Participarea industriei și în special a IMM-urilor este încurajată în cadrul acestui program, fie în calitate de conducători de proiect, fie ca parteneri ai entităților principale de cercetare, dar din finanțare proprie.

Entitățile principale vor avea responsabilitatea executării activităților de cercetare pe toată durata proiectelor. Propunerile se depun în limba engleză, pe formulare speciale, în două exemplare, la Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică, și în 2 exemplare la Ministerul Științei și Tehnologiei din China.

### **Durata proiectelor**

Proiectele se vor derula pentru o perioadă de doi ani (2013-2014). Finanțarea acestora se va asigura prin încheierea de contracte la nivel național.

### Termen limită

Propunerile de proiect, inclusiv documentele suplimentare, trebuie să fie depuse cel târziu în data de 15.03.2012.

Mai multe informații: http://ancs.ro

### AL DOILEA APEL DE PROPUNERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAȚIONAL COMUN ROMÂNIA – UCRAINA – REPUBLICA MOLDOVA 2007 – 2013

Ministerul Dezvoltării Regionale și Turismului din România, în calitate de Autoritate Comună de Management a Programul Operațional Comun România – Ucraina – Republica Moldova 2007-2013, solicită propuneri de proiecte pentru Prioritatea 1: Către o economie mai competitivă a zonei de frontieră, Prioritatea 2: Mediul și pregătirea pentru situații de urgență și Prioritatea 3: Promovarea activităților people-to-people, în aria eligibilă a programului, proiecte care vor beneficia de asistență financiară din Programul Operațional Comun România – Ucraina – Republica Moldova 2007-2013.

Ghidurile solicitanților pot fi consultate la sediul MDRT, str. Apolodor nr. 17, Sector 5, București, România, la sediile Secretariatului Tehnic Comun al programului: Biroul Regional pentru Cooperare Transfrontalieră Suceava, str. Dragoș Vodă nr. 22, Biroul Regional pentru Cooperare Transfrontalieră Iași, str. Păcurari nr. 110, precum și la adresele de internet: https://webgate.ec.europa.eu/europeaid/online-services/index.cfm?do%20=publi.%20welcome și http://www.ro-ua-md.net.

Termenul limită de depunere a proiectelor este 30 ianuarie 2012.

Mai multe informații: http://www.infocooperare.ro

### CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII DE CERERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAȚIONAL SECTORIAL CREȘTEREA COMPETITIVITĂȚII ECONOMICE 5 DECEMBRIE 2011

	Data estimativă a				
Domenii majore de intervenție / Operațiun i	lansării	Observații			
	(Luna)				
Axa 2 - Creșterea competitivității economice pr	in cercetare-dezvolta	are și i novare			
DMI 2.1 Cercetarea în parteneriat între universități/institute de cercetare și întreprinderi în vederea					
obținerii de rezultate aplicabile în economie					
Op. 2.1.1 - Proiecte de cercetare în parteneriat	Apel în derulare	Apel de projecte cu depunere			
între universități/ instituții de cercetare și	(lansatîn 14	continuă			
întreprinderi	octombrie 2010)				
DMI 2.3 Accesul în treprinderilor la activități de o	ercetare-dezvoltare	şiinovare			
Op. 2.3.1 - Sprijin pentru start-up-urile și spin-	Apel în derulare	Ap el de proiecte cu depunere			
o ff-uri le in ovative	(lansat în 2008)	continuă			
Op. 2.3.3 - Promovarea inovării în cadrul	Apel în derulare	Ap el de proiecte cu depunere			
firmelor	(lansat în 2011)	continuă			
Axa Prioritară 3 - Teh no logia informațiilor și con	nunicațiilor pentru s	ectoarele privat și public			
3.1. Susți nerea utilizării teh nologiei informației					
Op. 3.1.2 - 3.1.3 - Sprijin pentru realizarea	2012				
re?elelor broadband	2012	-			
3.3. Dezvoltarea e-economiei					
Op. 3.3.1 Suport pent ru implemen tarea	Anol în domilaro	An al da prajecta su depunara			
sist emelor informatice in tegrate și a alt or	Aper in deruiare	Apel de profecte cu deputiele			
aplicații electronice pentru managementul	(ialisat ili sontombrio 2011)	continua			
afacerilor	septembrie 2011)				
Op. 3.3.2 Suport pentru dezvoltarea sistemelor		Ap el de proiecte cu depunere			
de comerț electronic și a altor soluții	Decembrie 2011	continuă			
electronice pentru afaceri					
Axa Prioritară 4 - Creșterea eficienței energetice	și a securității furni:	zării în contextul combaterii			
sch imbări lor climatice					
DMI 4.1. Energie eficientă și durabilă (îmbunătățirea eficienței energetice și dezvoltarea durabilă a					
sistemului energetic din punct de vedere al mediului)					
A) Sprijinirea investițiilor în instalații și					
ech ipamente pentru întreprinderi din	Apel în derulare	An el de projecte cu depunere			
i ndustrie, care să conducă la economii de	(13 mai-15	continuă			
energie, în scopul îmbunătățirii eficienței	decembrie 2011)	continuu			
energetice					
C) Investi ții în instalații de desulfurare a gazelor		Apelul cu depunere continuă			
de ardere, ar zătoare cu NOx redus și filtre	Apel în derulare	desfășurat în cursul anului 2010 s-a			
pentru Instalațiile Mari de Ardere din grupuri		prelungit până la 30 decembrie 2011			
modernizate retehnologizate		prin Ord in MECMA			
DMI 4.3. Diversificarea rețelel or de interconectare în vederea creșterii securității furnizării energiei					
Sprijinirea investiți ilor pentru i nterconectarea					
rețelel or naționale de transport al energiei	lanua rie 2012				
electrice și gazelor naturale cu rețelele					
europene					

### CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII DE CERERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAȚIONAL SECTORIAL DEZVOLTAREA RESURSELOR UMANE NOIEMBRIE 2011

	Data estimată a			
Do meni i majore de intervenție	lansării	Observații		
	(Luna)			
Revizuirea Ghidului Solicitantului -	Noiembrie –			
Con di?li Generale (2011)	Decembrie 2011			
Axa prioritară 1 - Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării				
societății bazate pe cunoaștere				
1.2 - Calitate în învățământul superior	7-21 octombrie 2011	Cerere de propuneri de proiecte strategice, cu o valoare cuprinsă între 500.000- 3.000.000 Euro		
Axa prioritară 2 - Corelarea învățării pe tot parcursul vieții cu piața muncii				
2.2. Preven irea și corectarea părăsirii timpuri i a școlii	Decembrie 2011 - Ianuarie 2012	Cerere de propuneri de proiecte de grant		
2.3. Acces și participare la FPC	Decembrie 2011 - Ianuarie 2012	Cerere de propuneri de proiecte de grant		
Axa prioritară 6 - Promovarea incluzi un ii sociale				
6.4. Ini țiat ive trans-naționale pentru o piață inclu zivă a muncii	Decembrie 2011 - Ianuarie 2012	Cerere de propuneri de proiecte strategice		

# ÎN SPRIJINUL IMM



### CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII DE CERERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAȚIONAL SECTORIAL CREȘTEREA COMPETITIVITĂȚII ECONOMICE 5 DECEMBRIE 2011

Domenii majore de intervenție / Operațiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observ ații		
Axa pri oritară 1 - Un sistem de producție inovativ și ecoeficient				
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare de până la 1.075.000 lei acordat pentru investiții în întreprinderi le mici și mijlocii	Apel în derulare	Apel de proiecte cu termen li mită - Înscriere on-line ?i depunere cereri de finanțare: 12 ianuarie - 31 mai 2012		
Op. 1.1.2 - Sprijin pentru implementarea standardelor	Apel în derulare	Apel de proiecte cu termen li mită - Înscrier e on-line și depunere cereri de finanțare: 15 decembrie 2011 – 28 februarie 2012		
DMI 1.2. A ccesul IMM la finanța re	În derula re – Fondul de participare JEREMIE			
DMI 1.3 Dezvoltarea durabilă a antreprenoriatului				
Op. 1.3.1 - Dezvoltarea structurilor de sprijin al a facerilor (SSA) de inter es național și internațional – poli de competitivita te	Decembrie 2011	Apel de proiecte cu termen li mită		
Op. 1.3.2 - Sprijin pentru consultanță acordat întreprinderilor mici și mijlocii	Decembrie 2011	Apel de proiecte cu termen li mită		
Op. 1.3.3 - Sprijin pentru integrarea întreprinderilor în lanțurile de furnizori sau clustere	Decembrie 2011	Corelat cu 1. 3. 1.		

## **EVENIMENTE INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE**

### INNOVATIVE MATERIALS, ECOLOGIC TECHNOLOGIES AND ADVANCED SERVICES FOR THE ROMANIAN LEATHER INDUSTRY NATIONAL WORKSHOP **25 NOVEMBER 2011, BUCHAREST, ROMANIA**

WORKSHOPUL NATIONAL MATERIALE INOVATIVE, TEHNOLOGII ECOLOGICE SI SERVICII AVANSATE PENTRU INDUSTRIA DE PIELĂRIE DIN ROMÂNIA 25 NOIEMBRIE 2011, BUCURESTI, ROMÂNIA



The National Research and Development Institute for Textiles and Leather, Division Leather and Footwear Research Institute Bucharest (ICPI) organized, on 25.11.2011, the national workshop "Innovative materials, ecologic technologies and advanced services for the Romanian leather industry" within the national anniversary conference "Achievements, Trends and Perspectives in Scientific Research in Textiles and Leather" - TEX-PIEL 60, (24-25.11.2011) at the ICPI Division headquarters in 93 Ion Minulescu St.

Among workshop participants were representatives of the Romanian government, representatives of the Ministry of Economy, SMEs in the footwear sector, researchers from partner research institutions, researchers from ICPI departments, as well as members of the INNOVA-LEATHER project. The workshop began with a brief presentation of the ICPI Division held by Director Dr. eng. Luminita Albu, followed by a presentation of the INNOVA-LEATHER project by Dr. chem. Ioannis Ioannidis, project director. Within this presentation, the project objectives, projected results, as well as a short exposition of results

Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Textile si Pielărie, Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie Încălțăminte București (ICPI) a organizat, în data de 25.11.2011, workshop-ul național "Materiale inovative, tehnologii ecologice și servicii avansate pentru industria de pielãrie din România" în cadrul conferinței naționale aniversare "Realizări, Tendințe și Perspective în Cercetarea Științifică din Domeniul Textile-Pielărie" - TEX-PIEL 60, (24-25.11.2011) la sediul Sucursalei ICPI din str. Ion Minulescu nr. 93.

Printre participanții la workshop s-au numărat reprezentanți ai guvernului României, reprezentanți ai Ministerului Economiei, IMM-uri din sectorul de încălțăminte, cercetători din institute de cercetare partenere, cercetători din cadrul departamentelor ICPI, precum și membrii proiectului INNOVA-LEATHER. Workshop-ul a început cu o scurtă prezentare a Sucursalei ICPI realizată de Doamna Director Dr. ing. Luminita Albu, urmată de prezentarea proiectului INNOVA-LEATHER de către Dr. chim. Ioannis Ioannidis. directorul de project. În cadrul acestei prezentări au fost expuse objectivele projectului, rezultatele preconizate, precum și o scurtă trecere în revistă a

obtained in the first year of the project were presented. Then there were detailed presentations of the project results, broken down into several sections, held by members of the project responsible for activities in question: the new KTA tanning agents (knowledgebased tanning agents), presentation of the web page of the project, presentation of the two databases developed within the project (environmental legislation and clean technologies for leather processing), the new benchmark tool for mineral tanning agent assessment, equipment purchased for the project. The presentation of results also included an exhibition of new product samples and new leathers developed within the project, as well as a visit of the facilities used to implement the project. At the end of the workshop, there was a session of discussions which enabled participants to ask questions and to provide feedback on the project. Authorities had favourable reactions, and SME representatives expressed their interest in applying the new technologies developed in the INNOVA-LEATHER project.

More information: www.innovaleather.ro





rezultatelor obținute în primul an de desfășurare al proiectului. Au urmat apoi prezentări detaliate ale rezultatelor proiectului, pe mai multe secțiuni, susținute de membrii proiectului responsabili de activitățile respective: noii agenți de tăbăcire KTA (knowledge-based tanning agents), prezentarea paginii web a proiectului, prezentarea celor două baze de date dezvoltate în cadrul proiectului (legislație de mediu și tehnologii curate pentru prelucrarea pieilor), noul instrument de evaluare a agentilor de tăbăcire minerali, echipamentele achizitionate în cadrul proiectului. Secțiunea de prezentare a rezultatelor a inclus și vizionarea unor mostre de produse noi și piei realizate în cadrul proiectului, precum și vizitarea laboratoarelor și echipamentelor utilizate pentru implementarea proiectului. La finalul workshop-ului, a avut loc o sesiune de discutii în cadrul căreia participanții au pus întrebări și au oferit un feedback referitor la proiect. Autoritățile au avut reacții favorabile, iar reprezentanții IMM-urilor și-au exprimat dorința de a pune în aplicare noile tehnologii dezvoltate în cadrul proiectului INNOVA-LEATHER.

### Mai multe informații: www.innovaleather.ro



### THE XXXI CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES (IULTCS) 28 – 30 SEPTEMBER 2011, VALENCIA, SPAIN

AL XXXI-LEA CONGRES AL UNIUNII INTERNAȚIONALE A SOCIETĂȚILOR TEHNICIENILOR ȘI CHIMIȘTILOR PIELARI (IULTCS) 28 – 30 SEPTEMBRIE 2011, VALENCIA, SPANIA



The XXXI IULTCS Congress organized by the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, in partnership with Spanish Leather Chemists Association (AQEIC) was held between 28 - 30 September 2011, in Valencia (Spain). The biannual congress has the objectives of establishing a forum to present recent advances on the research carried out in the leather industry, encouraging the exchange of ideas and collaborations, particularly among European countries and developing countries, promoting effective technology transfer between researchers and companies in the leather sector.

The topics established by the Scientific and Technical Committee of the Congress were: Fundamental Research, Cleaner and Novel Technologies in Leather Making, Advanced Analytical Technologies in Leather Testing, Leather Chemicals, Environment and Wastes, The Use of TICs in Leather Technologies, Future of Leather Technologies, Machinery Research in Leather. In this edition of the congress over 320 delegates from 25 leather producing countries have participated. Romania was represented by Dr. Ioannis Ioannidis, on behalf of INCDTP - Division ICPI, participating in the congress with two papers, namely: "Eco-friendly tanning agents for use in leather manufacture" (oral presentation) and "A New Power Tool for the Evaluation of Collagen Type-I Chemical Stabilisation Agents' Part II: Mineral Tanning Agents" (poster).

În perioada 28 - 30 septembrie 2011, în Valencia (Spania), a avut loc cel de-al XXXI-lea Congres IULTCS organizat de Uniunea Internațională a Societăților Tehnicienilor și Chimiștilor Pielari (IULTCS) în parteneriat cu Asociația Chimiștilor din Industria de Pielărie din Spania (AQEIC). Congresul bianual are ca obiective stabilirea unui forum pentru prezentarea progreselor recente în cercetarea din industria de pielărie, încurajarea schimbului de idei și a colaborărilor, mai ales între statele europene și țările în dezvoltare, promovarea transferului tehnologic eficient între cercetători și firmele din sectorul de pielărie.

Temele stabilite de Comitetul Științific și Tehnic al Congresului au fost: Cercetare fundamentală, Tehnologii inovative și curate pentru fabricarea pielii, Tehnologii analitice avansate pentru testarea pielii, Substanțe chimice pentru prelucrarea pielii, Mediu și deșeuri, Utilizarea centrelor tehnologice și de inovare în sectorul de pielărie, Viitorul tehnologiilor de prelucrare a pieilor, Cercetare în utilaje pentru industria de pielărie. La această ediție a congresului au participat peste 320 de delegati din 25 de tări producătoare de piele. România a fost reprezentată de Dr. Ioannis Ioannidis, din partea INCDTP - Sucursala ICPI, participând la congres cu două lucrări, și anume: "Ecofriendly tanning agents for use in leather manufacture" (prezentare orală) și "A New Power Tool for the Evaluation of Collagen Type-I Chemical Stabilisation Agents' Part II: Mineral Tanning Agents" (poster).

The Congress was a great success, facilitating the dissemination of innovative research results in the leather field, as well as the exchange of ideas among participants for the purpose of formulating new project proposals and collaborations in various research programmes.

The XXXII IULTCS Congress will take place between 29-31 May 2013, in Istanbul, Turkey.

More information: www.iultcs.org, www.aqeic.org

Congresul a avut un mare succes, facilitând expunerea rezultatelor cercetărilor inovatoare în domeniul pielăriei, precum și schimbul de idei între participanți în vederea formulării unor noi propuneri de proiecte și colaborări pentru diverse programe de cercetare.

Cel de-al XXXII-lea Congres IULTCS va avea loc între 29-31 mai 2013, în Istanbul, Turcia.

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:

# PROTEIN ADDITIVE COMPOSITION FOR NUTRITION, STIMULATION AND PROTECTION OF PLANTS AND ITS METHOD OF PREPARATION

### COMPOZIȚIE DE ADITIVI PROTEICI PENTRU NUTRIȚIA, STIMULAREA ȘI PROTECȚIA PLANTELOR, ȘI PROCEDEU DE PREPARARE

### No./Nr. 123026

Authors/Autori: Carmen Cornelia Gaidău, Laurențiu Filipescu, Emil Stepan, Mihaela Doina Ghiga

The invention relates to a protein additive composition for nutrition, growth stimulation and protection of plants, consisting in the fact that this composition contains 20...40 g/l protein additive based on leather wastes, 0.5...1 g/l superbasic potassium naphtene or 0.4...0.8 g/l potassium naphtene neutralized with formic acid and 0.1...0.2 g/l micronutrients in the form of ammonium molybdate, boric acid, zinc nitrate and copper nitrate, and to its process of preparation.

Invenţia se referă la o compoziţie de aditivi proteici pentru nutriţia, stimularea creșterii și protecția plantelor, ce constă în aceea că această compoziție conține 20...40 g/l aditiv proteic pe bază de deșeuri de piele, 0,5...1 g/l naftenat superbazic de potasiu sau 0,4...0,8 g/l naftenat de potasiu neutralizat cu acid formic și 0,1...0,2 g/l micronutrienți sub formă de molibdat de amoniu, acid boric, azotat de zinc și azotat de cupru, și la procedeul de preparare a acesteia.



## **APARIȚII EDITORIALE**

Au apărut noi lucrări în domeniul pielăriei:

### METODE EXPERIMENTALE ÎN FIZICO-CHIMIA COLAGENULUI Partea întâi: Forme colagenice

Editura POLITEHNIUM, Iaşi, 2010 ISBN 978-973-621-252-9

Autor: Stelian Sergiu Maier



Fiind omniprezente în ţesuturile conjunctive ale animalelor pluricelulare, colagenele fibrilare se numără între puţinele proteine slab imunogene, fapt de o deosebită însemnătate în aplicaţiile inginereşti la contingenţa cu lumea viului. Prezenţa în catenele polipeptidice ale colagenelor fibrilare a unor domenii cu rol de semnalizare în mecanismele de recunoaştere celulară, alături de denistatea şi de expunerea sterică favorabilă a respectivelor domenii, au impus formele colagenice minimal denaturate ca "materiale de construcţie" pentru substraturi cito-prietenoase, esenţiale în regenerarea tisulară şi în compatibilizarea altor "materiale" în raport cu ţesuturile vii. cel puţin din aceste două motive, hipoimunogenicitatea şi "atitudinea" cito-prietenoasă, interesul în izolarea, extracţia şi purificarea formelor colagenice (cvasi)native se menţine mereu actual.

Prin această lucrare, autorul încearcă să ofere celor interesați un ghid de interpretare și de raționament în înțelegerea și respectiv în conceperea protocoalelor, tehnicilor experimentale și "tiparelor" de interpretare a datelor în sfera fizico-chimiei colagenelor fibrilare. Acest demers are drept fundament doar informațiile și deprinderile de interes practic însușite lucrând nemijlocit cu formele colagenice de interes bio-medical. Toate metodele experimentale reunite în cele trei părți ale cărții sunt testate, verificate și, în bună măsură,

optimizate de-a lungul a cincisprezece ani de încercări, de reușite și eșecuri, în direcția obținerii de soluții (atelo)colagenice minimal denaturate, de înaltă puritate. Acest domeniu de activitate, deși îngust, va rămâne la originea tuturor aplicațiilor de vârf ale colagenelor fibrilare, atât timp cât acestea din urmă vor continua să depășească în performanțe compușii macromoleculari de sinteză.

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





# **INFORMAȚII UTILE**

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

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

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

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

Determining protection footwear soles behavior upon immersion in liquid environments – rubber soles, TR, PVC

Determinarea comportării la imersie în medii lichide a tălpilor pentru încălțămintea de protecție – tălpi cauciuc, TR, PVC

### METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS METODE PENTRU DEFORMAȚII SPECIFICE

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





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

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

### METHODS FOR DETERMINING CONSTRUCTIVE CHARACTERISTICS OF FOOTWEAR

### METODE PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR CONSTRUCTIVE ALE ÎNCĂLȚĂMINTEI

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

#### ELECTROCHEMICAL METHODS METODE ELECTROCHIMICE

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

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

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



### INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE



#### VOLUMETRIC METHODS METODE VOLUMETRICE

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

### GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ LICHIDĂ ȘI GAZOASĂ

Determining certain azo dyes by high performance chromatography – Finished leathers Determinarea anumitor coloranți azoici prin cromatografie de înaltă performanță – Piei finite

Determining pentachlorophenol content – Finished leathers Determinarea conținutului de pentaclorfenol – Piei finite Determining formaldehyde content – Finished leathers Determinarea conținutului de formaldehidă – Piei finite

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS METODE SPECTROMETRICE (INFRAROŞU)

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

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

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

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

### VOLUMETRIC METHODS METODE VOLUMETRICE

Determining calcium oxide; Determining magnesium oxide; Determining iron trioxide; Determining aluminum trioxide – Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers

Determinarea oxidului de calciu; Determinarea oxidului de magneziu; Determinarea trioxidului de fier; Determinarea trioxidului de aluminiu – Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, fețe de încălțăminte de cauciuc Identifying elastomers in rubber blends – Vulcanized and unvulcanized rubber blends, Rubber soles and shoe uppers

Identificarea elastomerilor din amestecurile de cauciuc – Amestecuri de cauciuc vulcanizate și nevulcanizate, tălpi și fețe de încălțăminte din cauciuc



### INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE-ÎNCĂLŢĂMINTE



#### LEATHER TESTS ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE

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

#### RUBBER TESTS ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

#### **INSTRUCTIONS TO AUTHORS**

#### **Presentation of papers**

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

 $\ensuremath{\textbf{Materials}}$  and  $\ensuremath{\textbf{Methods.}}$  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

#### **INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI**

#### Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mulțumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

**Tabele.** Vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare va avea un titlu, centrat deasupra tabelului (TNR 11). Textul tabelului va respecta fontul TNR 9. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Tabelele vor prezenta numai liniile orizontale ce delimitează capul de tabel și sfârșitul tabelului. Tabelele vor fi plasate imediat lângă (înainte sau după) referirea care se face la ele în text. Referirile la tabele se vor face prin numere, nu prin cuvintele "mai sus" sau "mai jos". Unitățile de măsură folosite (exprimate în Sistem Internațional) trebuie prezentate explicit.

*Formule, ecuații și reacții chimice.* Vor fi numerotate cu cifre arabe, în paranteză mică în ordinea apariției, și vor fi plasate centrat. Partea literală a formulelor trebuie să fie scrisă cu caractere italice. Referirile din text la formule se pot face prin numere arabe scrise între paranteze rotunde.

**Nomenclatură.** Trebuie să fie corespunzătoare și univocă, să se conformeze pe cât posibil regulilor pentru nomenclatura în chimie, iar în text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice.

Referințe bibliografice. Vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării, și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate; bibliografia va conține și lucrări recent publicate. Nu este permisă folosirea notelor de subsol. Dacă lucrările citate sunt în altă limbă decât limba engleză, se va oferi titlul în limba engleză, urmat de precizarea limbii originale în paranteză rotundă. Exemplu: Handbook of Chemical Engineer (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, **1951**, 87.

*Citarea articolelor din reviste*: numele tuturor autorilor (nume, inițiale prenume), titlul articolului, titlul abreviat al periodicului, **anul apariției**, numărul volumului, numărul ediției, paginile de început și sfârșit ale articolului. Ex: Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

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

Citarea textelor din cărți: numele și prenumele (inițiala) autorilor, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numele editorilor (dacă este cazul), localitatea, **anul apariției**, pagina (sau paginile) la care se face referirea.

Citarea brevetelor: numele tuturor autorilor (nume, inițiale prenume), sau firmei, țara și numărul brevetului, data.

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

#### Dr. Viorica DESELNICU Editor şef

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

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





# INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE





LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL MINISTERULUI EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI INOVĂRII DIN ROMÂNIA AUTORITATEA NAȚIONALĂ PENTRU CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ