REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

June / Iunie 2013
Volume / Volumul 13
Issue / Ediția 2

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

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

AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

COPYRIGHT

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

ABSTRACTING AND INDEXING

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

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 160 EURO for companies and 100 EUR for individual subscribers, and the rate for a single issue is 40 EUR. Subscriptions (include mailing costs) can be made at the editorial office, to the following address:

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

SCOP ŞI OBIECTIVE

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

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

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

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

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INDEXARE

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

ABONAMENTE

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

Costul unui abonament este de 160 euro pentru societăţi comerciale, 100 euro pentru persoane fizice, iar preţul unui singur număr este de 40 euro.

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

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

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

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

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

EDITORIAL ASSISTANT
Dana Florentina GURAU
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ADVISORY BOARD

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

Prof. Dr. Altan AFSAR
Ege University Faculty of Engineering
Leather Engineering Department
35100, Bornova, Izmir, Turkey
Tel: + 90 232-3884000/2644; Fax: +90 232 342 53 76
e-mail: altan.afsar@ege.edu.tr
http://deri.ege.edu.tr

Prof. Dr. Viaceslav BARSUKOV
National University of Technology & Design
2, Nemyrovych-Danchenko Str., Kiev, Ukraine
Tel./Fax: +380 (44) 290-05-12
e-mail: chemi@mail.vtv.kiev.ua

Assoc. Prof. Dr. Mehmet Mete MUTLU
Ege University, Faculty of Engineering
Leather Engineering Department,
35100 Bornova, Izmir, Turkey
Tel.: +90 232 3880110 – 2644; Fax: + 90 232 342 53 76
e-mail: mete.mutlu@ege.edu.tr

Prof. 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

Assoc. Prof. 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

Assoc. Prof. 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

Dipl. 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
University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel.: +40 021 212 99 52
e-mail: d_deselnicu@yahoo.com

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Tao ZHANG **Ying GONG** **Xiaoling LIU** **Bo TENG** **Wuyong CHEN**	Porous gelatin hydrogels based on clay promoted by calcium mineralization	Hidrogeluri poroase de gelatină pe bază de argilă activată prin mineralizare cu calciu	Des hydrogels poreux de gélatine à base d'argile activée par la minéralisation à l'aide de calcium	**101**
Maria Daniela STELESCU **Dana GURAU** **Gabriela CRACIUN** **Elena MANAILA**	Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EVA/PVC blends irradiation with electron beam in the presence of triallylisocyanurate	Studiu privind îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor EVA/PVC iradiate cu electroni acceleraţi în prezenţa de trialilizocianurat	Étude sur l'amélioration des caractéristiques physiques et mécaniques des mélanges EVA/PVC irradiés par faisceau d'électrons dans la présence de triallyl isocyanurate	**111**
Mariana DRISCU **Mariana COSTEA**	Shoe last grading and experimental estimation of dimensional variation using Delcam CRISPIN 3D – Last Maker	Gradarea calapoadelor şi estimarea experimentală a variaţiei numerelor acestora utilizând aplicaţia Delcam CRISPIN 3D – Last Maker	La gradation des formes à chaussure et l'estimation expérimentale de la variation de leur pointure en utilisant le logiciel Delcam CRISPIN 3D – Last Maker	**125**
Xiaoling LIU **Xiaoyan ZHANG** **Wuyong CHEN** **Carmen Cornelia GAIDAU** **Lucretia MIU**	Preparation of a colored β-cyclodextrin fragrance agent for leather finishing	Prepararea unui complex colorat de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină pentru finisarea pieilor	La préparation d'un complexe coloré d'inclusion de parfum en β-cyclodextrine pour le finissage des cuirs	**139**
Gabriel STAN **Daniel PETCU** **Gheorghe BERIJAN**	Stabilometric assessment: implications for the prescription of medical devices	Evaluarea stabilometrică: implicaţii în prescrierea dispozitivelor medicale	Évaluation stabilométrique: les implications pour la prescription de dispositifs médicaux	**149**
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	**163**
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	**166**
	National and International Events	Evenimente interne şi internaţionale	Evénements nationaux et internationaux	**170**
	Patents	Brevete de invenţie	Brevets d'invention	**172**
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	**173**

POROUS GELATIN HYDROGELS BASED ON CLAY PROMOTED BY CALCIUM MINERALIZATION

HIDROGELURI POROASE DE GELATINĂ PE BAZĂ DE ARGILĂ ACTIVATĂ PRIN MINERALIZARE CU CALCIU

Tao ZHANG[1,2], Ying GONG[1,3], Xiaoling LIU[1], Bo TENG[1], Wuyong CHEN[1*]

[1] National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065, China, email: wuyong.chen@163.com

[2] Department of Chemie, Technische Universität Dresden, Dresden, 01069, Germany, email: Tao.Zhang@mailbox.tu-dresden.de

[3] College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, 650500, Kunming, China, email: gongying_2004@163.com

POROUS GELATIN HYDROGELS BASED ON CLAY PROMOTED BY CALCIUM MINERALIZATION

ABSTRACT. A bioclean method was proposed to prepare porous gelatin-based hydrogels using clay as porogen, water as solvent and calcium as promoter: firstly, laponite clay and gelatin were individually dissolved in deionized water to get aqueous solutions; then the two solutions were blended and exposed to -20°C for 24 h to form physically crosslinked hydrogel; finally the hydrogel was soaked in a calcium chloride solution at room temperature for 48 h to obtain matrixes with well-defined voids. The gelatin molecules intercalated into the clay slices gaining uniform composites, which were confirmed by atomic force microscopy, infrared spectrum, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry analyses. As proved by scanning electron microscopy study, in the matrix containing 5% gelatin and 2% clay, the voids were interconnecting, and the size of pores focused on a range of 100-200 ìm. Such matrix might serve as scaffolds for tissue engineering because of its typical pore structure and size distribution. Additionally, such material could be used as wound dressings, for it was able to provide a fine moist environment for a surface.

KEY WORDS: hydrogel, gelatin, clay.

HIDROGELURI POROASE DE GELATINĂ PE BAZĂ DE ARGILĂ ACTIVATĂ PRIN MINERALIZARE CU CALCIU

REZUMAT. S-a propus o metodă curată de preparare a hidrogelurilor poroase pe bază de gelatină utilizând argilă ca agent porogen, apă ca solvent şi calciu ca activator: mai întâi, s-au dizolvat separat laponita (argilă) şi gelatina în apă deionizată pentru a obţine soluţii apoase; apoi s-au amestecat cele două soluţii şi au fost expuse la -20°C timp de 24 h, pentru a forma un hidrogel reticulat fizic; în cele din urmă hidrogelul a fost înmuiat într-o soluţie de clorură de calciu la temperatura camerei, timp de 48 h, pentru a obţine matrice cu pori bine definiţi. Moleculele de gelatină s-au intercalat între discurile de argilă, alcătuind compozite uniforme, fapt confirmat prin microscopie de forţă atomică, spectroscopie în infraroşu, difracţie de raze X şi calorimetrie diferenţială de baleiaj. După cum s-a dovedit prin studiul de microscopie electronică de baleiaj, în matricea care conţine 5% gelatină şi 2% argilă, porii s-au interconectat, iar dimensiunile porilor s-au concentrat în intervalul 100-200 ěm. O asemenea matrice ar putea servi ca suport pentru ingineria ţesuturilor datorită structurii sale poroase şi distribuţiei dimensiunilor porilor. În plus, un astfel de material ar putea fi folosit ca pansament, întrucât este în măsură să ofere un mediu fin şi umed pentru o altă suprafaţă.

CUVINTE CHEIE: hidrogel, gelatină, argilă.

DES HYDROGELS POREUX DE GÉLATINE À BASE D'ARGILE ACTIVÉE PAR LA MINÉRALISATION À L'AIDE DE CALCIUM

RÉSUMÉ. On a proposé une méthode bio de préparer des hydrogels poreux à base de gélatine en utilisant de l'argile comme agent porogène, de l'eau comme solvant et du calcium comme activeur: tout d'abord, l'argile laponite et la gélatine ont été individuellement dissoues dans de l'eau déminéralisée pour obtenir des solutions aqueuses; ensuite les deux solutions ont été mélangées et exposées à -20°C pendant 24 heures pour former un hydrogel réticulé physiquement; enfin l'hydrogel a été trempé dans une solution de chlorure de calcium à la température ambiante pendant 48 heures pour obtenir des matrices à pores bien définis. Les molécules de gélatine sont intercalées dans les tranches d'argile en formant des composites uniformes, qui ont été confirmées par microscopie à force atomique, spectres infrarouge, diffraction de rayons X et calorimétrie différentielle à balayage. Comme le prouve l'étude de microscopie électronique à balayage, dans la matrice contenant 5% de gélatine et 2% d'argile, les pores sont interconnectés, et les tailles des pores sont concentrées sur une gamme de 100-200 ìm. Cette matrice peut servir comme substrat pour l'ingénierie tissulaire en raison de sa structure poreuse et la distribution granulométrique. En outre, un tel matériau pourrait être utilisé comme pansement, car il est en mesure de fournir un environnement doux et humide pour une autre surface.

MOTS CLÉS: hydrogel, gélatine, argile.

Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065, China, email: wuyong.chen@163.com

INTRODUCTION

In recent years, considerable efforts have been put into natural macromolecule based hydrogels, since such materials hold incomparable biocompatibility, biodegradability and bioactivity which are precisely pre-requisite in a biosystem. Furthermore, the controlled porosity, pore size, degradation rate, as well as tissue matching mechanical properties and appropriate biological response obtained from biocompatible and biodegradable materials are essential for tissue engineering [1].

Gelatin, as a kind of natural polypeptide obtained from collagen, consists of 18 different amino acids of various active groups such as amino, carboxyl, hydroxyl and phenolic hydroxyl. These side groups endow gelatin with excellent physical and chemical characteristics such as film-forming, surface activity, reversible sol-gel transformation, polyampholyte, and high reactivity [2]. In this article, two biocompatible materials, gelatin and clay, were proposed to prepare porous hydrogels in an aqueous medium. This technique, avoiding the use of organic solvent, may provide a simple and clean technique to fabricate macroporous scaffolds for tissue engineering applications or other related fields.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Gelatin (type B, G9382, isoelectric point 4.7-5.2), derived from bovine hide with an alkaline hydrolysis process, was purchased from Sigma (USA). The clay (laponite, W233) with an average diameter of 25 nm was kindly supplied by Weipu Co. Ltd. (China) and its chemical compositions are SiO_2 55~57%, MgO 23.5~25.0%, Na_2O 2.8~3.8%, Li_2O 1.2~1.5%, F 5~5.8%. Calcium chloride and other reagents were analytical grade.

INTRODUCERE

În ultimii ani, s-au depus eforturi considerabile pentru dezvoltarea hidrogelurilor pe bază de macromolecule naturale, întrucât aceste materiale deţin biocompatibilitate, biodegradabilitate şi bioactivitate incomparabile, care constituie condiţii necesare într-un biosistem. Mai mult, porozitatea controlată, dimensiunea porilor, gradul de degradare, precum şi proprietăţile mecanice comparabile cu cele ale ţesuturilor şi răspunsul biologic adecvat obţinut de la materialele biocompatibile şi biodegradabile sunt esenţiale pentru ingineria tisulară [1].

Gelatina, un tip de polipeptidă naturală obţinută din colagen, are în compoziţia sa 18 aminoacizi cu diferite grupări active precum amino, carboxil, hidroxil şi hidroxil fenolice. Aceste grupări secundare oferă gelatinei proprietăţi fizice şi chimice excelente cum ar fi: capacitatea de a forma pelicule, activitate de suprafaţă, transformare sol-gel reversibilă, caracter poliamfolit şi reactivitate mare [2]. În acest articol s-au propus două materiale biocompatibile, gelatina şi argila, pentru prepararea unor hidrogeluri poroase într-un mediu apos. Neimplicând utilizarea solvenţilor organici, această tehnică poate oferi o modalitate simplă şi curată de a realiza suporturi macroporoase pentru utilizări în ingineria tisulară sau în alte domenii conexe.

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

Gelatina (tip B, G9382, punct izoelectric 4,7-5,2), obţinută din piele bovină printr-un proces de hidroliză alcalină, a fost achiziţionată de la Sigma (USA). Argila (laponită, W233) cu diametru mediu de 25 nm a fost furnizată de Weipu Co. Ltd. (China), iar compoziţia chimică a acesteia este SiO_2 55~57%, MgO 23,5~25,0%, Na_2O 2,8~3,8%, Li_2O 1,2~1,5%, F 5~5,8%. Clorura de calciu şi ceilalţi reactivi au fost de calitate analitică.

Fabrication Process

Procesul de fabricare

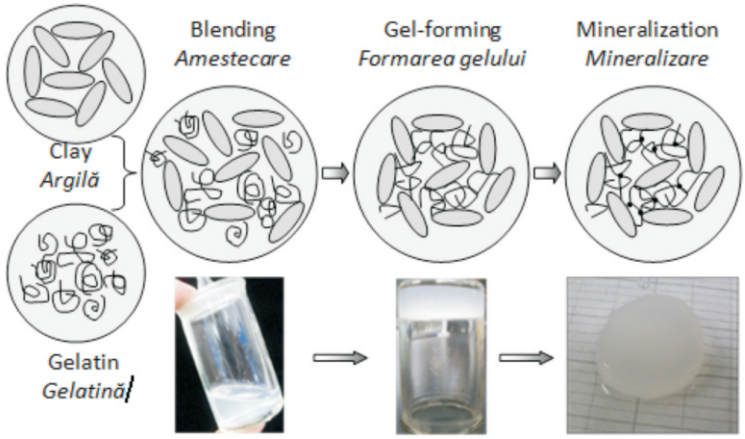


Figure 1. Schematic diagram for fabrication of gelatin-based hydrogels
Figura 1. Diagrama schematica pentru fabricarea hidrogelurilor pe baza de gelatina

As schematically illustrated in Figure 1, the preparation for gelatin-based hydrogels consisted of three procedures: blending, gel-forming and mineralization. The operations were as follows. Firstly X g (X=0.2, 0.3, 0.4 and 0.5, respectively) gelatin was dissolved in 5 ml deionized water at 50°C for 2 h to get solution a, and 0.2 g clay was dispersed in another 5 ml deionized water at 25°C with rapid agitation to get solution b. Next, the two solutions were blended with agitation, and the blends turned into a translucent sol after high-speed shear-stirring for about 5 min. Thereafter, the composite sol was poured into a cylinder mold (Φ3×4cm) and then exposed to a cryogenic environment at -20°C for 24 h to obtain hydrogels with physical cross-linking. Finally, the hydrogel was soaked in a 0.5M $CaCl_2$ solution for 48 h, getting the final product.

Characterization

A SPM-9600 atomic force microscope (Shimadzu, Japan) was used to examine the microstructure change of the hydrogel at each procedure of fabrication. The IR spectra of lyophilized pure gelatin and final products were obtained on KBr pellet and performed on an MAGNA IR560 spectrophotometer (Nicolet, USA). The thermal stability of lyophilized pure gelatin and the hydrogel were assessed with DSC-60 (Shimadzu, Japan) over a temperature range of 30-200°C. X-ray diffraction curves for clay and hydrogels were recorded at 2°/min between 3° and 55° on a X'Pert Pro X-ray diffractometer

După cum ilustrează Figura 1, prepararea hidrogelurilor pe bază de gelatină a constat în trei proceduri: amestecare, formarea gelului şi mineralizare. Operaţiunile s-au desfăşurat astfel: mai întâi s-au dizolvat X g (X=0,2, 0,3, 0,4, respectiv 0,5) de gelatină în 5 ml de apă deionizată la 50°C timp de 2 h pentru a obţine soluţia a, şi s-au dizolvat 0,2 g argilă în alte 5 ml de apă deionizată la 25°C cu agitare rapidă pentru a obţine soluţia b. Apoi, cele două soluţii s-au amestecat prin agitare, şi s-au transformat în sol translucid după agitare la viteză mare timp de aproximativ 5 min. După aceea, s-a turnat solul compozit într-o formă cilindrică (Φ3×4cm) şi apoi a fost expus la un mediu criogenic la -20°C timp de 24 h pentru a obţine hidrogeluri prin reticulare fizică. În cele din urmă, hidrogelul a fost înmuiat într-o soluţie de 0,5M $CaCl_2$ timp de 48 h, obţinând astfel produsul final.

Caracterizare

S-a utilizat un microscop de forţă atomică A SPM-9600 (Shimadzu, Japonia) pentru a examina modificările microstructurii hidrogelului în cadrul fiecărei proceduri de fabricare. Spectrele IR ale gelatinei pure liofilizate şi ale produselor finale au fost obţinute pe pastile de KBr şi au fost efectuate cu un spectrofotometru MAGNA IR560 (Nicolet, SUA). Stabilitatea termică a gelatinei pure liofilizate şi a hidrogelului a fost determinată cu aparatul DSC-60 (Shimadzu, Japonia) într-un interval de temperatură de 30-200°C. S-au înregistrat curbele rezultate în urma difracţiei cu raze X pentru argilă şi hidrogeluri la 2°/min

(Philips, Netherlands) using CuKα radiation (γ=0.154 nm) at a voltage of 40kV and a current of 35 mA. The cross-sections in matrixes were observed with a JSM-5900 scanning electron microscope (Philips, Netherlands) to get the microstructure of pores. Then an image analyzer program (Photoshop CS 8.0, Adobe) was used to obtain the top view of the voids in SEM images, in which at least 55 pores were measured to obtain the average diameter. The solvent replacement method was used for porosity measurements [3]. The sample was equilibrated in deionized water for 1 h and weighed before being maintained at 37°C and 40% relative humidity in an incubator (MJ-160B-II, Shanghai). The water evaporation rate was measured by weighing the sample at consecutive intervals. The percentage weight remaining (WR) of composite was calculated by:

între 3° şi 55° cu un difractometru de raze X, X'Pert Pro (Philips, Olanda) utilizând radiaţia CuKα (γ=0,154 nm) la un voltaj de 40kV şi un curent de 35 mA. S-au observat secţiunile transversale ale matricelor cu un microscop electronic cu baleiaj JSM-5900 (Philips, Olanda) pentru a obţine microstructura porilor. Apoi s-a utilizat un program de analiză a imaginii (Photoshop CS 8.0, Adobe) pentru a obţine imagini SEM cu vedere de sus a porilor, în care s-au măsurat cel puţin 55 de pori pentru a obţine diametrul mediu. Pentru măsurarea porozităţii s-a utilizat metoda de înlocuire a solventului [3]. Proba s-a adus la echilibru în apă deionizată timp de 1 h şi s-a cântărit înainte, fiind menţinută la 37°C şi 40% umiditate relativă într-un incubator (MJ-160B-II, Shanghai). Gradul de evaporare a apei a fost măsurat prin cântărirea probei la intervale consecutive. Procentul de greutate rămasă (WR) a compozitului s-a calculat prin:

$$WR\ (\%) = \frac{Wr}{Wi} \times 100\% \qquad (1)$$

where Wi is the initial weight of wet gels, and Wr is the weight of material at each interval time.

unde Wi este greutatea iniţială a gelurilor umede, iar Wr este greutatea materialului în fiecare interval de timp.

RESULTS AND DISCUSSION

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Fabrication Precision

Precizia procesului de fabricare

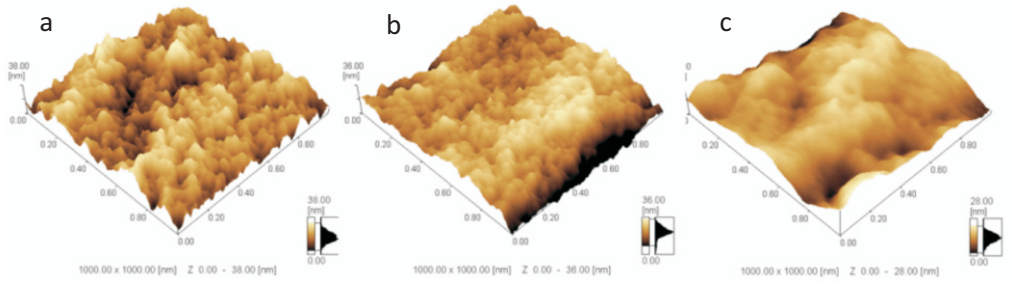


Figure 2. AFM images of the composites during the fabrication process
(a, b and c for the composites containing 2% gelatin and 2% clay at the end of each step)
Figura 2. Imagini AFM ale compozitelor în timpul procesului de fabricare
(a, b şi c pentru compozitele care conţin 2% gelatină şi 2% argilă la sfârşitul fiecărei etape)

The composite hydrogels were prepared with three procedures including blending, gel-forming and mineralization. The micro-morphology of the composite at the end of each step was observed by AFM and shown in Figure 2. During the blending, gelatin molecules combined with clay molecules to form multi-dispersed amorphous matter (Figure 2a).

S-au pregatit hidrogelurile compozite utilizând trei proceduri, si anume: amestecarea, formarea gelului si mineralizarea. Micro-morfologia compozitelor la finalul fiecarei etape a fost observata prin microscopie de forta atomica (AFM) si este prezentata în Figura 2. În timpul amestecarii, moleculele de gelatina s-au combinat cu moleculele de argila pentru a forma o materie amorfa

While in the following two steps, the composite presented a more smoother and homogenous surface (Figure 2b, 2c), which suggested the gelatin molecules may interpenetrate into the interlayer region of clay molecules to obtain uniform composite.

The laponite clay has a layer structure, which, in dispersion in water, is in the form of disc-shaped crystals. The crystals become arranged into stacks which were held together electrostatically by sharing of sodium ions in the interlayer region between adjacent crystals. As indicated in Figure 3, although the 2θ had slight decrease from 28.35° to 23.83°, the XRD curve for the final composite had similar pattern to that for the clay of non-crystal properties. These data demonstrated that the gelatin molecules did not destroy the platelets of the clay except increasing their distance by intercalating into the interlayer space and forming a heterogeneous network.

multi-dispersa (Figura 2a). În urmatoarele doua etape, compozitul a prezentat o suprafata mai neteda si mai omogena (Figura 2b, 2c), ceea ce a sugerat ca moleculele de gelatina pot patrunde în regiunea stratului intermediar al moleculelor de argila pentru a obtine un compozit uniform.

Laponita are o structura stratificata, care, în dispersie apoasa, se prezinta ca niste cristale sub forma de disc. Cristalele se aranjeaza în straturi unite electrostatic prin intermediul ionilor de sodiu. Dupa cum indica Figura 3, desi 2θ a scazut usor de la 28,35° la 23,83°, curba XRD a compozitului final a avut o alură asemanatoare cu cea a argilei cu proprietati non-cristaline. Aceste date au demonstrat ca moleculele de gelatina nu au distrus discurile de argila, ci doar au marit distanta dintre acestea prin intercalarea în spatiul stratului intermediar si formarii unei retele eterogene.

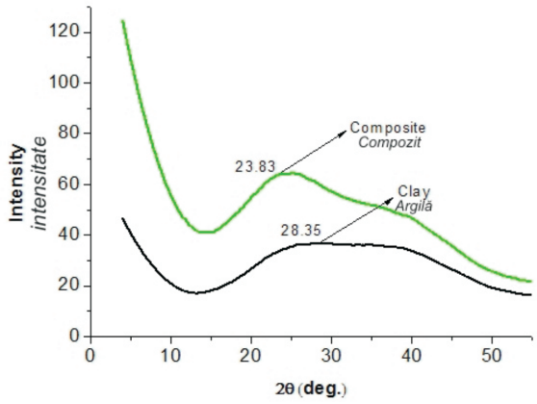


Figure 3. XRD patterns of clay and the composite (both gelatin and clay content as 2%)
Figura 3. Curbe XRD pentru argilă şi compozit (ambele conţin 2% gelatină şi argilă)

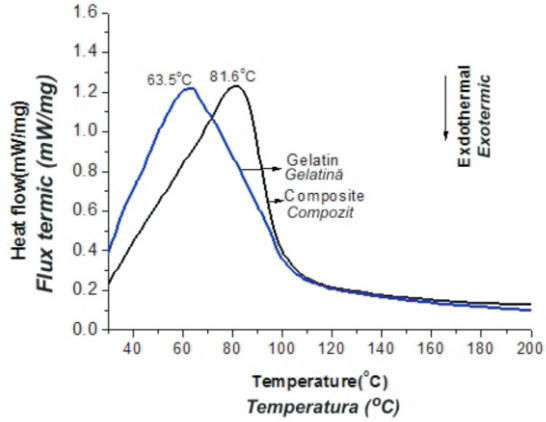


Figure 4. DSC thermographs of gelatin and the composite with 2% gelatin and 2% clay
Figura 4. Termograme DSC pentru gelatină şi compozit cu 2% gelatină şi 2% argilă

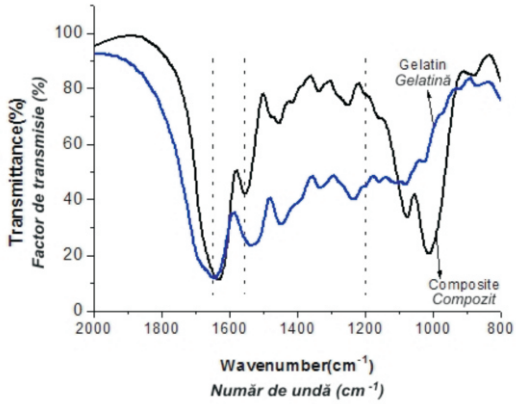


Figure 5. IR spectra of gelatin and the composite (both gelatin and clay content as 2%)
Figura 5. Spectre IR pentru gelatina si compozit (ambele contin 2% gelatina si argila)

Figure 4 shows the DSC thermographs of the gelatin and hydrogel. The two curves were similar with only one endothermic peak associated to the helix-coil transition of gelatin, which was the denaturation temperature (Td). In theory, crosslinking degree increases the thermal stability of gelatin, as shown by the shift of the Td to higher values. In addition, it is generally accepted that the endothermic process present in the DSC thermogram of collagenous materials involves rupture of hydrogen bonds and a rearrangement of the triple helix into a random configuration. On the other hand, the increased thermal stability exhibited by gelatin, has been ascribed to the presence of crosslinking, which breaks exothermically. The Td of the composite rose by 18°C compared with the gelatin, which indicated that there was interaction between the gelatin and clay.

Gelatin is characterized by the amides of protein, IR spectra of which are located on two regions with amide I (anti-symmetric carboxylate absorbance or C=O stretching vibration) and amide II bands (C-N stretching vibration or N-H bending vibration). In this respect, the IR spectra for the hydrogel and gelatin were presented in Figure 5. Compared with gelatin, the amide peak of hydrogels hold a shift to higher wavenumber, to be specific, the spectra of $\delta(NH_2)$ at 1537 and 1235 cm^{-1} disappeared while the spectra of $\delta(NH_3^+)$ at 1553 and 1251 cm^{-1} emerged, indicating that the $–NH_2$ in the gelatin was protonized in the fabrication process. Besides another significant change from 1645 to 1632 cm^{-1}, attention was attracted by the 1460-1380 cm^{-1} region, since certain differences can be seen in it: characteristic for the gelatin is at 1450 cm^{-1} with a shoulder at 1390 cm^{-1}; for the hydrogel, a doublet at 1454 and 1417 cm^{-1} with a shoulder at 1473 cm^{-1}. It is well known, in the spectral region considered, the bands of the deformation vibrations of –C–H groups and the symmetrical stretching vibrations of –C–O groups of ionized $–COO^-$ groups appeared, the latter of which might be helpful for the formation of coordinate bonding. Otherwise, the characteristic absorption peaks of Si-O tetrahedron at 1013 cm^{-1} was found in the spectra of the composite, indicating the presence of silicate clay in the hydrogels.

As mentioned above, the formation of $–NH_3^+$ and $–COO^-$ was demonstrated by IR analyses. Also, the gelatin molecules interpenetrated into the interlayer region in the laponite clay forming a multiphase network. These results were available to elaborate the

Figura 4 prezintă termogramele DSC pentru gelatină şi hidrogel. Cele două curbe au fost asemănătoare cu un singur pic endotermic asociat tranziţiei helix-ghem a gelatinei, care a fost temperatura de denaturare (Td). Teoretic, gradul de reticulare creşte stabilitatea termică a gelatinei, aşa cum arată deplasarea Td spre valori mai mari. În plus, se acceptă în general că procesul endotermic prezent în termograma DSC a materialelor colagenice implică ruperea legăturilor de hidrogen şi rearanjarea triplului helix într-o configuraţie aleatorie. Pe de altă parte, stabilitatea termică crescută a gelatinei a fost atribuită prezenţei legăturilor încrucişate, care se rup exotermic. Td a compozitului a crescut cu 18°C în comparaţie cu cea a gelatinei, ceea ce a indicat că a existat o interacţiune între gelatină şi argilă.

Gelatina este caracterizată de amidele proteinei, ale cărei spectre IR sunt localizate în două regiuni cu benzile amidă I (absorbanţă carboxilat antisimetrică sau vibraţia de întindere C=O) şi amidă II (vibraţia de întindere C-N sau vibraţia de îndoire N-H). În acest sens, spectrele IR pentru hidrogel şi gelatină sunt prezentate în Figura 5. În comparaţie cu gelatina, picurile amidă ale hidrogelurilor se deplasează spre numere de undă mai mari, mai exact, spectrele $\delta(NH_2)$ de la 1537 şi 1235 cm^{-1} dispar, în timp ce apar spectrele $\delta(NH_3^+)$ de la 1553 şi 1251 cm^{-1}, indicând faptul că $–NH_2$ din gelatină a fost protonizat în procesul de fabricare. În afară de o modificare semnificativă de la 1645 la 1632 cm^{-1}, atenţia s-a îndreptat spre regiunea de la 1460-1380 cm^{-1}, întrucât aici se pot observa anumite diferenţe: picul caracteristic pentru gelatină se situează la 1450 cm^{-1} cu un umăr la 1390 cm^{-1}; pentru hidrogel, un dublet la 1454 şi 1417 cm^{-1} cu un umăr la 1473 cm^{-1}. Este binecunoscut faptul că, în regiunea spectrală luată în considerare, apar benzile de vibraţii de deformare ale grupărilor –C–H şi vibraţiile de întindere simetrice ale grupărilor –C–O ale grupărilor ionizate $–COO^-$, cele din urmă putând ajuta la formarea legăturilor coordinative. Altfel, picurile de absorbţie caracteristice ale tetraedrului Si-O la 1013 cm^{-1} au fost găsite în spectrele compozitului, indicând prezenţa silicatului în hidrogeluri.

După cum am menţionat mai sus, formarea $–NH_3^+$ şi $–COO^-$ a fost demonstrată prin analize IR. De asemenea, moleculele de gelatină s-au întrepătruns în regiunea stratului intermediar al laponitei formând o reţea multifazică. S-au utilizat aceste rezultate pentru elaborarea procesului de fabricare a hidrogelurilor pe

fabrication process of the gelatin-based hydrogels. The laponite clay consists of the platelets tightly bound together, which might be exfoliated and dispersed homogenously in a solution by absorbing water into interlayer region. In this study, the clay was firstly dispersed in water with rapid agitation, the interlayer surface of which had a negative charge. After high shear blending, the gelatin in the mixture (pH = 8.5, higher than that of the gelatin) also had a negative charge, resulting in a polydispersed composite at the end of the first procedure, "blending". Because of small localized positive charges at the edges of the interlayer of the clay generated by absorption of hydroxyl groups, gelatin could interpenetrate into the interlayer region by electrostatic forces in the following cryogenic processing. In the final calcium mineralization step, some $–NH_2$ groups in the gelatin turned into $–NH_3^+$ in the presence of calcium chloride, imparting gelatin partial cationic charge, which may be helpful for the electrostatic bonding between the platelets of the clay and the gelatin. Otherwise, calcium ion may suppress the electric double layer surrounding the platelets of the clay and cause the flocculation of the clay, which leads to the strengthened interactions between the clay and the gelatin by shortening their distance. Furthermore, calcium ion could form coordinate or ionic linkage between gelatin and gelatin, as well as gelatin and clay, which ultimately intensified the crosslinking and stability of the whole system.

bază de gelatină. Laponita constă din discuri legate strâns, care se pot exfolia şi dispersa omogen într-o soluţie prin absorbţia de apă în regiunea stratului intermediar. În acest studiu, argila a fost mai întâi dispersată în apă prin agitare rapidă, suprafaţa stratului intermediar având o sarcină negativă. După amestecare cu forţă de forfecare mare, gelatina din amestec (pH = 8,5, mai mare decât cel al gelatinei) a avut o sarcină negativă, având ca rezultat un compozit polidispers la finalul primei proceduri de „amestecare". Din cauza sarcinilor pozitive mici localizate la marginile stratului intermediar al argilei, generate de absorbţia grupelor hidroxil, gelatina a putut întrepătrunde în regiunea stratului intermediar prin forţele electrostatice la prelucrarea criogenică ulterioară. În etapa finală de mineralizare cu calciu, unele grupări $–NH_2$ din gelatină s-au transformat în $–NH_3^+$ în prezenţa clorurii de calciu, conferind gelatinei o încărcare cationică parţială, care ar putea fi utilă pentru formarea de legături electrostatice între discurile de argilă şi gelatină. În caz contrar, ionul de calciu poate suprima stratul electric dublu din jurul discurilor din argilă şi poate provoca flocularea argilei, ceea ce duce la interacţiuni consolidate între argilă şi gelatină prin scurtarea distanţei dintre acestea. În plus, ionul de calciu poate forma legături coordinative sau ionice între gelatină şi gelatină, precum şi între gelatină şi argilă, ceea ce a intensificat, în cele din urmă, reticularea şi stabilitatea întregului sistem.

Effect of the Gelatin Content on the Micro-morphology

Influenţa conţinutului de gelatină asupra micro-morfologiei

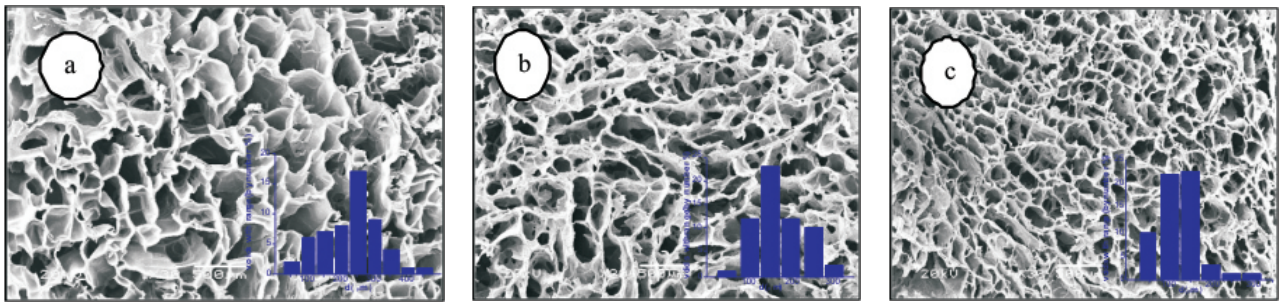


Figure 6. SEM images of the porous hydrogels
(gelatin content as a, 3%; b, 4%; c, 5%; clay content as 2%)
Figura 6. Imagini SEM ale hidrogelurilor poroase
(continutul de gelatina: a - 3%, b - 4%, c - 5%; continutul de argila 2%)

Three types of hydrogels with different gelatin content were prepared and their SEM images and the

S-au pregătit trei tipuri de hidrogeluri cu conţinut diferit de gelatină, iar imaginile lor SEM şi distribuţia

pore size distribution were displayed in Figure 6. The average pore diameter was calculated and shown in Table 1. As indicated, both the porosity and the pore size decreased with an increasing content of gelatin in the hydrogels. There are two possible explanations for the observed findings. First, a higher gelatin concentration could result in an increasing growth rate of nucleation in the composites of gelatin and silicate and thus in a higher amount of pores. Nucleation depends on the instability of the liquor phase as well as the diffusion of atoms into clusters, the former increases with decreasing of temperature, and the latter increases with increasing of temperature. Higher gelatin content resulted in a decrease of the freezing temperature of the solvent. As a result, the mobility of the atoms to diffuse into clusters was higher, and the nucleation rate increased. Second, by comparison of the gelatin content, the more concentrated materials could possess a decreased heat and protein transfer and thus result in smaller pores. A combination of both is likely the most plausible explanation.

mărimii porilor sunt prezentate în Figura 6. S-a calculat diametrul mediu al porilor, care este prezentat în Tabelul 1. După cum s-a indicat, atât porozitatea, cât şi mărimea porilor au scăzut la un conţinut mare de gelatină în hidrogeluri. Există două explicaţii posibile pentru constatările observate. În primul rând, o concentraţie mai mare de gelatină ar putea conduce la o rată de creştere tot mai mare a nucleaţiei în compozitele de gelatină şi silicat şi, astfel, la o cantitate mai mare de pori. Nucleaţia depinde de instabilitatea fazei lichide, precum şi de difuzia atomilor în grupuri; prima creşte odată cu scăderea temperaturii, iar cea din urmă creşte odată cu creşterea temperaturii. Conţinutul mai mare de gelatină a dus la o scădere a temperaturii de congelare a solventului. Ca urmare, mobilitatea atomilor de a difuza în grupuri a fost mai mare, iar rata de nucleaţie a crescut. În al doilea rând, prin compararea conţinutului de gelatină, materialele mai concentrate ar putea deţine un transfer de căldură şi de proteine scăzut şi, astfel, rezultă pori mai mici. Cea mai plauzibilă explicaţie este probabil o combinaţie a celor două.

Table 1: The morphological properties of porous gelatin-based hydrogels
Tabelul 1: Proprietăţile morfologice ale hidrogelurilor poroase pe bază de gelatină

Sample *Probă*	a	b	c
Clay content (w/v) *Conţinut argilă (m/v)*	2%	2%	2%
Gelatin content (w/v) *Conţinut gelatină (m/v)*	3%	4%	5%
Porosity *Porozitate*	87.21±3.7%	86.24±3.1%	85.23±1.9%
Average pore diameter* *Diametru mediu al porilor**	249±16μm	192±21μm	146±10μm

*At least 55 pores were assessed and the values were statistically analyzed and also expressed as the mean ± standard deviation.
**S-au evaluat cel puţin 55 de pori, iar valorile au fost analizate statistic şi exprimate ca ± abatere standard medie.*

Figure 6 also demonstrated the morphology of the pores in the gelatin-based hydrogels. The pores were interconnecting in the four hydrogels, and their average size decreased with the rising gelatin content in the gels. Furthermore, in this material containing 5% gelatin, the pore volume ranged from 50-350 μm, focusing on a range of 100-200 μm. Such pore size and matrix structure are coincidentally preferred by biomaterials [4], since gradient through this kind of matrix can help oxygen and nutrients diffuse to the cells, and waste products to drain out of the matrix,

Figura 6 a demonstrat, de asemenea, morfologia porilor în hidrogelurile pe bază de gelatină. Porii s-au interconectat în cele patru hidrogeluri, iar dimensiunea medie a acestora a scăzut odată cu creşterea conţinutului de gelatină din gel. În plus, în acest material care conţine 5% gelatină, volumul porilor a variat între 50-350 μm, cu accentul pe intervalul 100-200 μm. Astfel de dimensiuni ale porilor şi structură a matricei sunt întâmplător preferate de biomateriale [4], deoarece gradientul prin acest tip de matrice poate ajuta oxigenul şi substanţele nutritive să difuzeze în celule şi deşeurile să se scurgă

whereas the pore interconnectivity can promote cell migration and angiogenesis.

Effect of the Gelatin Content on the Solvent Evaporation Rate

The weight of the hydrogels was determined at different time intervals when exposed to a condition of 37°C and 40% relative humidity. The weight of the material decreased linearly in the initial 2.5 h, while gently lowered with the prolonged time (Figure 7). Additionally, the evaporation rate of water slowed with the rising gelatin content. The total volume of the liquid absorbed by gel consists of the solvating solvent bound to polymer network and the capillary solvent filling macropores which can evaporate easier. There was more water absorbed in the large amount of microscopic subunits in the hydrogel with 5% gelatin, resulting in the slowest water evaporation. In addition, the water content in such matrix could be retained higher than 75% even if after 24 h in this case. It is reported that a commercially available dressing loses about 50% of its bound water after 12 h and retains about 30% water after 24 h. Therefore the gelatin-based hydrogels could be considered as a potential wound dressing because they could provide a fine moist environment for healing wound surface [5].

afară din matrice, iar interconectivitatea porilor poate promova migrarea celulelor şi angiogeneza.

Influenţa conţinutului de gelatină asupra gradului de evaporare a solventului

Greutatea hidrogelurilor s-a determinat la diferite intervale de timp când acestea au fost expuse la o temperatură de 37°C şi umiditate relativă de 40%. Greutatea materialului a scăzut liniar în primele 2,5 h, şi a scăzut uşor în timp (Figura 7). În plus, gradul de evaporare a apei s-a micşorat odată cu creşterea conţinutului de gelatină. Volumul total al lichidului absorbit de gel constă din solventul de dizolvare legat la reţeaua polimerică şi solventul capilar ce umple macroporii care se pot evapora uşor. S-a absorbit mai multă apă în cantitatea mare de subunităţi microscopice din hidrogelul cu 5% gelatină, având ca rezultat cea mai lentă evaporare a apei. În plus, conţinutul de apă într-o astfel de matrice poate fi menţinut peste 75%, chiar şi după 24 h în acest caz. S-a raportat că un pansament disponibil în comerţ pierde circa 50% din apa legată după 12 h şi reţine circa 30% apă după 24 de ore. Prin urmare, hidrogelurile pe bază de gelatină pot fi considerate un potenţial pansament pentru răni, deoarece pot oferi un mediu umed pentru vindecarea rănilor de suprafaţă [5].

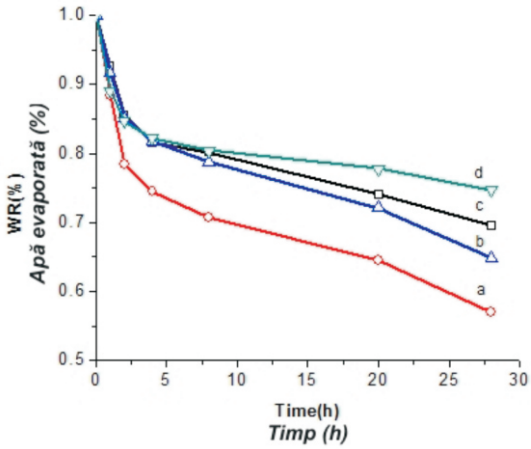


Figure 7. Evaporative water losses from the hydrogels
(gelatin content as a, 2%; b, 3%; c, 4%; d, 5%; clay content as 2%)
Figura 7. Apa evaporată din hidrogeluri
(conţinut gelatină: a - 2%, b - 3%, c - 4%, d - 5%; conţinut argilă 2%)

CONCLUSIONS

An aqueous system was proposed and confirmed for preparing porous hydrogels with gelatin and laponite clay. The fabrication was identified as blending, gel-forming and mineralization three steps. The pore morphology, the pore size and the water evaporation rate could be easily controlled by varying the gelatin content. The hydrogel, consisting of 5% gelatin and 2% clay, had interconnecting pores with size focusing on a range of 100-200 µm, which would be available as scaffolds and wound dressings. This approach offers the advantage of fabricating the hierarchical organization of organic/inorganic components without using organic solvents and could be extended to develop new porous materials for a wide range of technological applications.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Ministry of Science and Technology of China for financial support of the cooperation project (No.2009DFA42850 and No. 40-3).

CONCLUZII

S-a propus şi confirmat un sistem apos pentru pregătirea unor hidrogeluri poroase cu gelatină şi argilă de tip laponită. Procesul de fabricare s-a desfăşurat în trei etape: amestecare, formarea gelului şi mineralizare. Morfologia porilor, dimensiunea porilor şi gradul de evaporare a apei pot fi controlate cu uşurinţă prin variaţia conţinutului de gelatină. Hidrogelul, constând din 5% gelatină şi 2% argilă, are porii interconectaţi cu dimensiuni în intervalul 100-200 µm şi poate fi realizat sub formă de suport şi pansament. Această abordare oferă avantajul fabricării componentelor organice/anorganice organizate ierarhic fără a utiliza solvenţi organici şi s-ar putea extinde în vederea dezvoltării unor noi materiale poroase pentru o gamă largă de aplicaţii tehnologice.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei din China pentru susţinerea financiară a proiectului de cooperare (nr. 2009DFA42850 şi nr. 40-3).

REFERENCES

1. Barbetta, A. et al., "Porous gelatin hydrogels by gas-in-liquid foam templating", *Soft Matter*, **2010**, 6, 8, 1785-1792.
2. Bigi, A. et al., "Relationship between triple helix content and mechanical properties of gelatin films", *Biomaterials*, **2004**, 25, 25, 5675-5680.
3. Lai, J.Y., Li, Y.T., "Functional assessment of cross-linked porous gelatin hydrogels for bioengineered cell sheet carriers", *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 5, 1387-1397.
4. Vlierberghe, S.V. et al., "Porous gelatin hydrogels: 1. Cryogenic formation and structure analysis", *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2, 331-337.
5. Mu, C.D. et al., "Collagen cryogel cross-linked by dialdehyde starch", *Macromol. Mater. Eng.*, 2010, 295, 2, 100-107.

STUDY ON THE IMPROVEMENT OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS IN THE EVA/PVC BLENDS IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM IN THE PRESENCE OF TRIALLYLISOCYANURATE

STUDIU PRIVIND ÎMBUNĂTĂŢIREA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE AMESTECURILOR EVA/PVC IRADIATE CU ELECTRONI ACCELERAŢI ÎN PREZENŢĂ DE TRIALILIZOCIANURAT

Maria Daniela STELESCU[1], Dana GURAU[1], Gabriela CRACIUN[2], Elena MANAILA[2*]

[1]National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania

[2]National Research & Development Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor, 077125, Magurele, Romania

STUDY ON THE IMPROVEMENT OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS IN THE EVA/PVC BLENDS IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM IN THE PRESENCE OF TRIALLYLISOCYANURATE

ABSTRACT. The paper presents irradiation of thermoplastic elastomers based on ethylene-vinyl acetate (EVA) and poly(vinyl chloride) (PVC) plasticized with small ionizing radiation doses, in the presence of triallylisocyanurate (TAC), for the purpose of improving their characteristics. Results obtained from the study have shown that by irradiating blends of EVA/PVC in presence of TAC, new materials with improved properties have been obtained, as a result of crosslinking reactions and reorientation of sample particles under the influence of accelerated electrons. The optimal irradiation dose and the optimal TAC concentration can be chosen depending on the composition of each blend and on the applications of the final product.

KEY WORDS: EVA, PVC, TAC, irradiation, physico-mechanical properties

STUDIU PRIVIND ÎMBUNĂTĂŢIREA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE AMESTECURILOR EVA/PVC IRADIATE CU ELECTRONI ACCELERAŢI ÎN PREZENŢA DE TRIALILIZOCIANURAT

REZUMAT. Lucrarea prezintă iradierea unor elastomeri termoplastici pe bază de etilen vinil acetat (EVA) şi policlorură de vinil (PVC) plastifiată cu doze mici de radiaţie ionizantă, în prezenţă de trialilizocianurat (TAC), cu scopul de a îmbunătăţi caracteristicile acestora. Rezultatele obţinute în urma studiului au arătat că prin iradierea amestecurilor de EVA/PVC în prezenţa TAC, s-au obţinut materiale cu proprietăţi îmbunătăţite, ca urmare a reacţiilor de reticulare şi de reorientare a particulelor probelor sub influenţa electronilor acceleraţi. Doza optimă de iradiere şi concentraţia optimă de TAC se pot alege în funcţie de compoziţia fiecărui amestec în parte şi de utilizările produsului final.

CUVINTE CHEIE: EVA, PVC, TAC, iradiere, proprietăţi fizico-mecanice

ETUDE SUR L'AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET MÉCANIQUES DES MÉLANGES EVA/PVC IRRADIÉS PAR FAISCEAU D'ÉLECTRONS DANS LA PRÉSENCE DE TRIALLYL ISOCYANURATE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'irradiation d'élastomères thermoplastiques mélanges à base d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et le chlorure de polyvinyle (PVC) plastifié avec de faibles doses de rayonnements ionisants en présence du triallyl isocyanurate (TAC) afin d'améliorer leurs propriétés. Les résultats obtenus à partir de l'étude ont montré que par l'irradiation des mélanges EVA/PVC en présence de TAC on a obtenu des matériaux avec des propriétés améliorées en raison des réactions de réticulation et la réorientation des particules d'échantillons sous l'influence des électrons accélérés. La dose optimale de radiation et la concentration optimale de TAC peuvent être choisies selon la composition de chaque mélange séparément et selon les utilisations du produit final.

MOTS CLÉS: EVA, PVC, TAC, irradiation, propriétés physiques et mécaniques

INTRODUCTION

Blends of ethylene–vinyl acetate (EVA) copolymers and poly(vinyl chloride) (PVC) have been extensively studied by many authors by means of different techniques [1–3]. The great interest for EVA/PVC mixtures is due to the fact that EVA, being a highly flexible polymer, can act as plasticizer of PVC, with the advantage to avoid the addition of low molecular plasticizers. In fact the migration of these

INTRODUCERE

Amestecurile din copolimeri etilen vinil acetat (EVA) şi policlorură de vinil (PVC) au fost studiate extensiv de mulţi autori, utilizând diverse tehnici [1–3]. Interesul semnificativ pentru amestecurile EVA/PVC se datorează faptului că EVA, un polimer foarte flexibil, se poate comporta ca un plastifiant pentru PVC, având avantajul de a nu necesita adăugarea unor plastifianţi cu moleculă mică. De fapt, migrarea celor din urmă în

* *Correspondence to: Elena MANAILA, National Research & Development Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor, 077125, Magurele, Romania, email: elena.manaila@yahoo.com*

latter in PVC matrices is a considerable problem, especially as regards the stiffening of the final products as well as the potential health risks for medical and food packaging applications. EVA/PVC is an interesting system also because it is an example of homopolymer–copolymer miscible blend although the homopolymers from the three repeating units are immiscible among themselves: PVC is immiscible with polyethylene and also with poly(vinyl acetate), but forms miscible mixtures with EVA within a specified range of copolymer composition. It has been suggested that the dependence of miscibility on the copolymer composition is due to repulsion forces between the two different copolymeric units [1-5].

The paper presents irradiation of blends based on EVA and PVC with small ionizing radiation doses, in the presence of triallylisocyanurate (TAC), for the purpose of improving their characteristics. Through electron beam (EB) irradiation the purpose is to obtain: (a) optimization of interfacial tension; (b) stabilization of the morphology against high stress during development; and (c) enhanced adhesion between the phases in the solid state [6-8]. Thus, compatibility between the two phases is improved and, as a result, better characteristics are obtained. The main advantages of sample irradiation compared to other methods used in processing elasto-plastic materials to improve their properties are: (a) it can be directly applied to the finished product, offering dimensional stability, (b) due to ionizing radiation properties, certain characteristics can be improved or products with unique properties can be obtained, which cannot be achieved using other methods, (c) by using high power accelerators volatile organic compound emissions are reduced, energy is better used and a more exact control of the process is obtained [8-9]. Research papers have been published suggesting that appropriate polyfunctional monomers (PFMs), also called coagents, in polymer matrix could be used to obtain desired physical properties of the blend at lower irradiation doses. Coagents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [10-13]. From previous studies [13-14] it was concluded that the most efficient PFM for EVA copolymer blends has been triallylisocyanurate (TAC). In this paper, the influence of TAC concentration on characteristics of EVA/PVC blends irradiated with EB.

matricele de PVC este o problemă importantă, mai ales cu privire la întărirea produselor finale, precum şi riscurile de sănătate ce pot apărea în cadrul utilizărilor în medicină şi la ambalarea produselor alimentare. EVA/PVC este un sistem interesant şi pentru că reprezintă un exemplu de amestec miscibil între un homopolimer şi un copolimer, deşi homopolimerii din cele trei unităţi care se repetă sunt imiscibili între ei: PVC este imiscibil cu polietilena şi cu poliacetatul de vinil, dar formează amestecuri miscibile cu EVA într-un anumit interval al compoziţiei copolimerului. S-a sugerat că dependenţa gradului de miscibilitate de compoziţia copolimerului se datorează forţelor de repulsie dintre cele două unităţi copolimerice diferite [1-5].

Lucrarea prezintă iradierea amestecurilor pe bază de EVA şi PVC cu doze mici de radiaţii ionizante, în prezenţă de trialilizocianurat (TAC), în scopul de a îmbunătăţi caracteristicile acestora. Obiectivul iradierii cu electroni acceleraţi (EA) este de a obţine: (a) optimizarea tensiunii interfaciale; (b) stabilizarea morfologiei împotriva solicitării mari din timpul dezvoltării; şi (c) o adeziune mai bună între faze în stare solidă [6-8]. Astfel, se îmbunătăţeşte compatibilitatea dintre cele două faze şi, prin urmare, se obţin caracteristici mai bune. Principalele avantaje ale iradierii probelor, în comparaţie cu alte metode utilizate la prelucrarea materialelor elasto-plastice pentru a le îmbunătăţi proprietăţile, sunt următoarele: (a) se poate aplica direct pe produsul finit, conferind stabilitate dimensională, (b) datorită proprietăţilor radiaţiei ionizante, se pot îmbunătăţi anumite caracteristici sau se pot obţine produse cu proprietăţi unice, care nu se pot obţine utilizând alte metode, (c) prin utilizarea unor acceleratori de mare putere, se reduc emisiile de compuşi organici volatili, energia este utilizată mai eficient şi se obţine un control mai precis asupra procesului [8-9]. Au fost publicate lucrări de cercetare care sugerează că anumiţi monomeri polifuncţionali (PFMs), numiţi şi coagenţi, se pot utiliza în matricea polimerică pentru a obţine proprietăţile fizice dorite pentru amestecuri polimerice la doze mici de iradiere. Coagenţii sunt molecule organice multifuncţionale care au o reactivitate foarte mare faţă de radicalii liberi [10-13]. Din studiile anterioare [13-14] s-a concluzionat că cel mai eficient monomer polifuncţional pentru amestecurile de copolimer EVA a fost trialilizocianuratul (TAC). În această lucrare se va stabili influenţa concentraţiei de TAC asupra caracteristicilor amestecurilor EVA/PVC iradiate cu EB.

EXPERIMENTAL

Materials

The following raw materials were used: (1); ethylene vinyl acetate copolymer Elvax 260 (2) plasticized PVC prepared from: PVC with a 64 K-wert value, dioctyl phthalate (DOP), PVC stabilizer (LGP 8008) and antioxidant (Uvinul 5050H); (3) polyfunctional monomer triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70, (4) zinc oxide, (5) stearophanic acid, (6) polyethylene glycol PEG 4000. Table 1 presents the materials used in the mixtures and their main characteristics.

Sample Preparation

Blends based on EVA and plasticized PVC were obtained in two stages: (1) PVC plasticizing and (2) preparing blends based on EVA and plasticized PVC.

1. PVC plasticizing was accomplished by plasticizer (DOP) absorption into PVC when mixing in a 2 L vessel of plasticorder PLV 330 Brabender at 70 rpm, temperature of 40°C for 10 min. For a good thermal stability, temperature stabilizer and antioxidants have been introduced over time. The resulted plasticized PVC is processed into a sheet on a laboratory roll electrically heated, the resulted sheet being used in the next stage in the blend preparation. Table 2 presents the recipe of PVC plasticizing blend.

2. Blends containing EVA, plasticized PVC, zinc oxide, stearophanic acid and polyethylene glycol were prepared by mixing on an electrically heated laboratory roll at max. 100°C, working time 5'. Plates of 150x150x2 mm^3 were prepared to determine physico-mechanical properties using an electrical laboratory press. Press working temperature was 160°C, pre-heating time 2', modeling time 5' and room temperature cooling time 2'. EVA/plasticized PVC blends were developed, containing 100, 75, 50 and 25% (mass percentages) EVA respectively. In the blend containing 25% EVA and 75% plasticized PVC, TAC was introduced in amounts of 3 phr (parts to 100 parts elastomer), 6 phr, 9 phr and 12 phr, in order to determine the influence of this type of polyfunctional monomer on the characteristics of such a blend. The TAC polyunctional monomer was selected to be used in crosslinking by electron beam irradiation of EVA as a result of previous studies [14].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat următoarele materii prime: (1) copolimer etilen vinil acetat Elvax 260; (2) PVC plastifiat preparat din: PVC cu Kw 64, dioctilftalat (DOF), stabilizator pentru PVC (LGP 8008) şi antioxidant (Uvinul 5050H); (3) monomer polifuncţional trialilcianurat Luvomaxx TAC DL 70, (4) oxid de zinc, (5) acid stearic, (6) polietilen glicol PEG 4000. Tabelul 1 prezintă materialele utilizate în amestecuri şi principalele lor caracteristici.

Pregătirea probelor

Amestecurile pe bază de EVA şi PVC plastifiat au fost obţinute în două etape: (1) plastifierea PVC-ului şi (2) pregătirea amestecurilor pe bază de EVA şi PVC plastifiat.

1. Plastifierea PVC-ului s-a realizat prin absorbţia plastifiantului (DOF) în PVC în timpul amestecării în vasul de 2 L al Plasticorder-ului PLV 330 Brabender la 70 rpm, la temperatura de 40°C timp de 10 min. Pentru o stabilitate termică bună în timp, s-au introdus stabilizatorul de temperatură şi antioxidanţi. PVC-ul plastifiat rezultat s-a prelucrat sub formă de foaie pe un valţ de laborator cu încălzire electrică, iar foaia rezultată s-a utilizat în etapa următoare, la pregătirea amestecului. Tabelul 2 prezintă receptura amestecului de PVC plastifiat.

2. Amestecurile care conţin EVA, PVC plastifiat, oxid de zinc, acid stearic şi polietilen glicol s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valţ de laborator cu încălzire electrică la max. 100°C, timp de lucru 5'. S-au realizat plăci de 150 x 150 x 2 mm^3 pentru determinarea proprietăţilor fizico-mecanice utilizând o presă electrică de laborator. Temperatura de lucru la presă a fost 160°C, timp de preîncălzire 2', timp de modelare 5' şi timp de răcire la temperatura camerei 2'. S-au realizat amestecuri EVA/PVC plastifiat care conţin 100, 75, 50, 25% (procente de masă) EVA. În amestecul care conţine 25% EVA şi 75% PVC plastifiat s-a introdus TAC în cantităţi de 3 phr (părţi la 100 părţi elastomer), 6 phr, 9 phr şi 12 phr, pentru a se determina influenţa acestui tip de monomer polifuncţional asupra caracteristicilor amestecului. Monomerul polifuncţional TAC a fost selectat pentru a fi utilizat la reticularea prin iradiere cu electroni acceleraţi a EVA în urma unor studii realizate anterior [14].

Table 1: Characteristics of materials used
Tabelul 1: Caracteristicile materialului utilizat

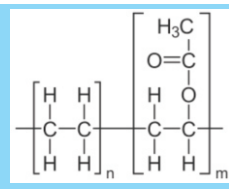
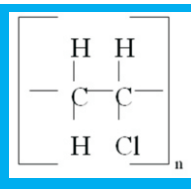
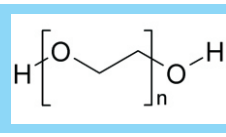
Materials used *Materiale utilizate*	Characteristics *Caracteristici*	Chemical structure *Structura chimică*
Elvax 260 Ethylene vinyl acetate copolymer *Copolimer etilen vinil acetat*	27.8% wt% vinyl acetate content Flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load *Conţinut acetat de vinil: 27,8% wt%* *Indice de curgere: 5,5 g/10 min la 190°C şi sarcina de 2,16 kg*	
PVC	K-wert value 64 moisture and volatile 0.2% Absorbtion of plasticizer DOP 100% *Valoarea K 64* *Umiditate şi materii volatile 0,2%* *Absorbţia plastifiantului DOP 100%*	
PVC stabilizer LFR 8008 *Stabilizator PVC LFR 8008*	Diatomic lead phosphite content 10-30% Tribasic lead sulphate content 30-60% Lead stearate diatomic content 10-30% *Conţinut de fosfit de plumb diatomic 10-30%* *Conţinut de sulfat de plumb tribazic 30-60%* *Conţinut de stearat de plumb diatomic 10-30%*	-
Dioctyl phthalate (DOP) *Dioctilftalat (DOF)*	Density 0.984 g/cm^3 pH 7 99.5% purity *Densitate 0,984 g/cm^3* *pH 7* *Puritate 99,5%*	$C_{24}H_{38}O_4$
Zinc stearate *Stearat de zinc*	Zn content 11% Melting point 127°C *Conţinut Zn 11%* *Punct de topire 127°C*	-
Antioxidant Uvinul 5050H	Density 0.99 g/cm^3 Melting temperature range 95-125°C Heat stability higher than 300°C pH 7 *Densitate 0,99 g/cm^3* *Interval temperatură de topire 95-125°C* *Stabilitate termică peste 300°C* *pH 7*	HALS – Aromatic secondary amines *HALS – amine secundare aromatice*
Polyethylene glycol PEG 4000 *Polietilenglicol PEG 4000*	Density: 1.128 g/cm^3 Melting point range: 4-8°C *Densitate: 1,128 g/cm^3* *Interval punct de topire: 4-8°C*	
Stearophanic acid *Acid stearic*	Titre fatty acids 59 Mineral acids absence *Titru acizi graşi 59* *Absenţă de acizi minerali*	-

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

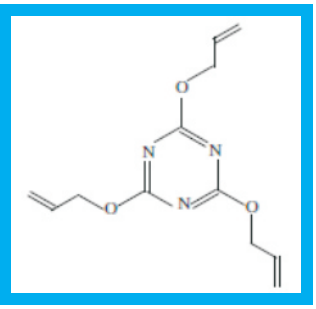
Materials used *Materiale utilizate*	Characteristics *Caracteristici*	Chemical structure *Structura chimică*
Zinc oxide - Vulcanization activator *Oxid de zinc - activator de vulcanizare*	Zinc oxide content 99.2% Humidity 0.15% Free zinc 0.14% *Conţinut de oxid de zinc 99,2%* *Umiditate 0,15%* *Zinc liber 0,14%*	ZnO
Triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70 *Trialilcianurat Luvomaxx TAC DL 70*	Melting point: 26–28°C Boiling point: 119–120°C 26% percentage of ash Density: 1.34 g/cm^3 30% active synthetic silica *Punct de topire: 26–28°C* *Punct de fierbere: 119–120°C* *Conţinut cenuşă 26%* *Densitate: 1,34 g/cm^3* *Dioxid de siliciu sintetic activ 30%*	

Table 2: Recipe of PVC plasticizing blend
Tabelul 2: Receptura de plastifiere a amestecului de PVC

Ingredients *Ingrediente*	Amounts (g) *Cantităţi (g)*
PVC	1000
DOP	500
LFR 8008	40
Zinc stearate *Stearat de zinc*	5
Uvinul 5050	10

Electron Beam Irradiation

The samples were packed in a polyethylene film and were irradiated at doses ranging from 5 to 20 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) irradiation in the ILU-6M cavity electron accelerator at room temperature. The accelerator consists mainly of two systems: the electron acceleration system (including resonator, RF generator, vacuum pumps for the accelerating structure etc.) or accelerated electron generator, and accelerated electron scanning system. The ILU-6M is a resonator-type accelerator, operating at 1155 MHz. This accelerator generates electron beam pulses of 0.375 ms duration, up to 0.32 A current peak intensity

Iradierea cu electroni acceleraţi

Probele au fost învelite în folie de polietilenă şi au fost supuse iradierii la doze în intervalul 5-20 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) în acceleratorul de electroni ILU-6M la temperatura camerei. Acceleratorul constă în principal din două sisteme: sistemul de accelerare a electronilor (care include rezonatorul, generatorul RF, pompele de vid pentru structura de accelerare etc.) sau generatorul de electroni acceleraţi şi sistemul de scanare cu electroni acceleraţi. Acceleratorul ILU-6M este de tip rezonator şi funcţionează la 1155 MHz. Acest accelerator generează impulsuri de electroni acceleraţi de durată 0,375 ms, cu intensitatea maximă a

and up to 6 mA mean current intensity. The cross-sectional size of the scanned EB at the ILU-6M vacuum window exit is 1100 mm x 65 mm. The EB effects are related to the absorbed dose (D), expressed in Gray or J kg^{-1}. The single pass dose with conveyor under the ILU-6M scanner is adjustable from 12.5 kGy to 50 kGy. The layers of three sandwiched sheets were irradiated by repeatedly passing on a conveyor under the ILU-6M scanner in atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

According to the Technical Report Series No. 277 [15], the absorbed dose is the major parameter in the accelerated electron radiation. The vulcanizing and grafting process performances are provided by the severe control of this parameter.

The relation defining the absorbed dose is:

curentului de până la 0,32 A şi intensitatea medie a curentului de până la 6 mA. Dimensiunea secţiunii transversale a sistemului de scanare a EA la fereastra de ieşire a ILU-6M este 1100 mm x 65 mm. Efectele EA sunt legate de doza absorbită (D), exprimată în Gray sau J kg^{-1}. Doza la o singură trecere a transportorului sub scanner-ul ILU-6M este reglabilă de la 12,5 kGy la 50 kGy. Sandvişurile cu trei foi au fost iradiate prin trecerea repetată pe un transportor sub scanner-ul ILU-6M în condiţii atmosferice şi la temperatura camerei de 25°C.

Conform Seriei de Rapoarte Tehnice Nr. 277 [15], doza absorbită este principalul parametru în radiaţia cu electroni acceleraţi. Performanţele proceselor de vulcanizare şi grefare sunt date de controlul strict al acestui parametru.

Relaţia care defineşte doza absorbită este:

$$D = d\varepsilon/dm \quad (1)$$

where dε is the mean energy given up by the ionizing radiation to the mass amounts dm of the substance interacting with this ionizing radiation. dm is emphasized to be very low but not so low that the mean energy dε given up by the radiation would undergo a significant fluctuation. Absorbed dose is measured in J/kg. The SI unit measure for the absorbed dose is the gray (Gy): 1 Gy = 1 Joule/kg; 10 kGy = 1 Mrad.

To control the radiation dose EA, the methodology used was that of measurements of absorbed dose in accelerated electron beams with the chemical system "ceric sulfate – cerous sulfate" according to ISO/DIS 15555/1997 and *Manual on Radiation Dosimetry* by Niels W. Holm and Roger J. Berry [16].

unde dε este energia medie cedată de radiaţia ionizantă cantităţilor de masă, dm, ale substanţei care interacţionează cu această radiaţie ionizantă. Se subliniază că dm trebuie să aibă o valoare mică, însă nu atât de mică încât să ducă la o fluctuaţie semnificativă a energiei medii dε cedate de radiaţie. Doza absorbită se măsoară în J/kg. Unitatea de măsură conform SI pentru doza absorbită este Gray (Gy): 1 Gy = 1 Joule/kg.; 10 kGy = 1 Mrad.

Pentru a controla doza de radiaţie cu EA, s-a utilizat metodologia măsurării dozei absorbite în fasciculele de electroni acceleraţi în sistemul chimic "sulfat de ceriu – sulfat ceros" conform ISO/DIS 15555/1997 şi *Manualului de dozimetrie a radiaţiilor* de Niels W. Holm şi Roger J. Berry [16].

Laboratory Tests

Mechanical properties of samples were measured on a Schopper tensile tester with a nominal rate of the traverse of the moving grip of 460 mm/min. Modulus at 100% strain, tensile strength and elongation at break tests were carried out according to the conditions described in ISO 37/2012, on dumb-bell shaped specimens of Type 2. Tearing strength tests were carried out using angular test pieces (type II) according to SR EN 12771/2003. Hardness of materials was measured using the Shore A scale with samples of 6 mm

Teste de laborator

Proprietăţile mecanice ale probelor au fost determinate cu un aparat de încercare mecanică Schopper, la o viteză a capetelor de prindere de 460 mm/min. Modulul de elasticitate la întindere 100%, rezistenţa la rupere şi alungirea la rupere au fost determinate conform condiţiilor descrise în ISO 37/2012, pe epruvete în formă de halteră de tip 2. Testarea rezistenţei la sfâşiere s-a efectuat utilizând epruvete de testare unghiulare (de tip II) conform SR EN 12771/2003. Duritatea materialelor s-a măsurat pe scara Shore A pe epruvete de 6 mm grosime, utilizând

thickness, by using a hardener tester according to ISO 7619-1/2011. Elasticity was evaluated with a Schoob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 4662/2009.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Establishing the Composition Action onto the Physico-Mechanical Characteristics

In order to establish how the compositions acts on the characteristics were prepared blends based on EVA(Elvax 260)/plasticized PVC and containing different percentages: 100, 75, 50, 25 and 0% (EVA weight from the total polymer mass).

Analyzing the physico-mechanical properties of EVA/plasticized PVC blends in Table 3, it is noticed that the decrease in EVA amount in the blends results in: an irregular variation of hardness and elongation at break, a decrease in elasticity and a minimum value for tear strength and 100% modulus. These characteristics indicate that EVA/PVC blends have low degrees of miscibility.

Many studies have shown that EVA/PVC blends form one-phase, two-phase and semi-compatible phases. These blends have been thoroughly studied by various techniques [1-6] and it has been shown that by varying the concentration of vinyl acetate (VA) in the copolymer and the composition of EVA in the blend, one may observe the different phase relations. The VA concentration in the EVA copolymer appears to be the controlling factor concerning the compatibility of the EVA/PVC blends. When the VA concentration is less than 40 or greater than 75 weight %, it is commonly accepted that the corresponding copolymer is immiscible with PVC. The EVA/PVC blend goes through what may be termed a "window of miscibility" when the VA concentration of the copolymer is between 40 and 75 weight % [3]. In this VA concentration region there exists at least partial compatibility between the EVA copolymer and poly(vinyl chloride). Blends of EVA/PVC containing 60-75 weight % VA in the EVA copolymer have been found to be completely miscible; whereas, only partial compatibility has been suggested for blends when the VA concentration is between 40 and 60% [1-6, 17].

un aparat de testare a durităţii conform ISO 7619-1/2011. Elasticitatea s-a evaluat cu un aparat Schoob utilizând probe de 6 mm grosime, conform ISO 4662/2009.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Stabilirea influenţei compoziţiei asupra caracteristicilor fizico-mecanice

Pentru a stabili influenţa compoziţiilor asupra caracteristicilor, s-au pregătit amestecuri pe bază de EVA (Elvax 260)/PVC plastifiat, cu diferite cantităţi de EVA, şi anume: 100, 75, 50, 25 şi 0% (procente de masă de EVA din masa totală a polimerului).

Analizând proprietăţile fizico-mecanice ale amestecurilor EVA/PVC plastifiat din Tabelul 3, se observă că, odată cu scăderea cantităţii de EVA din amestecuri, au loc: o variaţie neuniformă a durităţii şi alungirii la rupere, scăderea elasticităţii iar rezistenţa la rupere şi modulul 100% prezintă un minim. Aceste caracteristici indică faptul că amestecurile EVA/PVC au grad scăzut de miscibilitate.

Multe studii au arătat că amestecurile EVA/PVC formează o fază, două faze şi faze semi-compatibile. Aceste amestecuri au fost studiate în detaliu prin diverse tehnici [1-6] şi s-a demonstrat că variind concentraţia de acetat de vinil (VA) din copolimer şi compoziţie de EVA din amestec, se poate observa diferitele relaţii de fază. Concentraţia de VA din copolimerul EVA pare să fie factorul decisiv în privinţa compatibilităţii amestecurilor EVA/PVC. Când concentraţia de VA este mai mică decât 40 sau mai mare decât 75 procente de masă, copolimerul corespunzător este imiscibil cu PVC. Amestecul EVA/PVC trece prin ceea ce se poate numi "fereastră de miscibilitate" când concentraţia de VA din copolimer se situează între 40 şi 75 procente de masă [3]. În această zonă de concentraţie a VA există compatibilitate cel puţin parţială între copolimerul EVA şi policlorura de vinil. S-a arătat că amestecurile de EVA/PVC care conţin 60-75 procente de masă VA în copolimerul EVA sunt complet miscibile; în timp ce doar o compatibilitate parţială s-a sugerat pentru amestecurile cu concentraţie VA între 40 şi 60% [1-6, 17].

Rellick et al. [3] have shown that blends of an ethylene-vinyl acetate copolymer containing 45% by weight VA (EVA45) and PVC are completely miscible only at the composition extremes of the blend. When the EVA45 concentration is between 10 and 75%, the blends have been described as semi-compatible. There has been some debate regarding the nature of this compatibility and several articles have reviewed this aspect of the EVA45/PVC blend [1-6]. As in the blends we developed EVA concentration is between 10 and 75%, and at the same time the VA concentration is less than 40 weight %, it is commonly accepted that the corresponding copolymer is immiscible with PVC, therefore EVA/PVC blends obtained have been shown to form two-phase and semi-compatible phases. Physico-mechanical properties of blends obtained confirm these results found in the literature.

Rellick et al. [3] au arătat că amestecurile dintr-un copolimer etilen vinil acetat care conţine 45 procente de masă VA (EVA45) şi PVC sunt complet miscibile doar la valori extreme ale compoziţiei amestecului. Când concentraţia EVA45 se situează între 10 şi 75%, amestecurile au fost descrise ca fiind semi-compatibile. A existat o dezbatere cu privire la natura acestei compatibilităţi şi câteva articole au analizat acest aspect al amestecului EVA45/PVC [1-6]. Deoarece în amestecurile realizate de noi concentraţia de EVA se situează între 10 şi 75% şi, în acelaşi timp, concentraţia de VA are mai puţin de 40 procente de masă, copolimerul corespunzător este imiscibil cu PVC-ul, deci s-a demonstrat că amestecurile EVA/PVC obţinute formează două faze şi faze semi-compatibile. Proprietăţile fizico-mecanice ale amestecurilor obţinute confirmă aceste rezultate din literatura de specialitate.

Table 3: Physico-mechanical characteristics versus blends composition
Tabelul 3: Caracteristicile fizico-mecanice în funcţie de compoziţia amestecurilor

Characteristics / blends composition *Caracteristici / compoziţia amestecurilor*	EVA	EVA 75% PVC 25%	EVA 50% PVC 50%	EVA 25% PVC 75%	PVC
Hardness, °ShA *Duritate, °ShA*	80	81	85	84	87
Elasticity, % *Elasticitate, %*	42	28	18	11	8
100 % Modulus, N/mm^2 *Modul 100%, N/mm^2*	2.8	3	4.5	6.5	9.7
Tensile strength , N/mm^2 *Rezistenţa la rupere, N/mm^2*	4.7	3.8	4.5	7.2	13.4
Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	527	560	120	180	213
Tear strength , N/mm *Rezistenţa la sfâşiere, N/mm*	49	34	38.5	49.5	77

Establishing the EB Action onto the Physico-Mechanical Characteristics of Blends

As noticed from results presented in Table 3, obtained EVA/PVC blends have poor physico-mechanical characteristics compared to those of their components, indicating a low degree of miscibility between the two phases of EVA/PVC blends. In order to improve physico-mechanical properties of blends, samples are irradiated with EB. Figures 1-6 present the influence of physico-mechanical characteristics

Stabilirea influenţei EA asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor

Aşa cum se observă din rezultatele prezentate în Tabelul 3, amestecurile EVA/PVC obţinute au caracteristici fizico-mecanice slabe comparativ cu cele ale materialelor componente, indicând un grad scăzut de miscibilitate între cele două faze ale amestecurilor EVA/PVC. Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor fizico-mecanice ale amestecurilor se realizează iradierea cu EA a probelor. În Figurile 1-6 este prezentată influenţa

depending on the irradiation dose for EVA/PVC blends with various compositions. The obtained results reveal that upon increasing the irradiation dose, for all blends, there was an increase in hardness, elasticity, 100% modulus, a decrease in elongation at break, and tensile and tear strength showed a maximum specific for each composition, following a slight decrease. These changes are more prominent in blends with a higher EVA content. They occur as a result of: (1) EVA crosslinking (formation of crosslinking bridges between EVA macromolecules) by EB irradiation, leading to an increase in hardness, elasticity, 100% modulus, tensile strength and tear strength and a decrease in elongation at break; (2) formation of a copolymer at the interface of the two phases as a result of EB action, which has the role of compatibilizer and leads to improving properties by optimization of interfacial tension, enhanced adhesion between the phases in the solid state etc.

caracteristicilor fizico-mecanice în funcţie de doza de iradiere pentru amestecurile EVA/PVC cu diferite compoziţii. Rezultatele obţinute arată că la creşterea dozei de iradiere, la toate amestecurile are loc o creştere a durităţii, elasticităţii, modulului 100%, o scădere a alungirii la rupere, iar rezistenţa la rupere şi rezistenţa la sfâşiere au prezentat o valoare maximă specifică pentru fiecare compoziţie în parte, urmată de o uşoară scădere. Aceste modificări sunt mai accentuate la amestecurile cu un conţinut mai mare de EVA. Ele apar ca urmare a: (1) reticulării EVA (formării unor punţi de reticulare între macromoleculele de EVA) prin iradiere cu EA care conduce la creşterea durităţii, elasticităţii, modulului 100%, rezistenţei la rupere şi rezistenţei la sfâşiere şi la scăderea alungirii la rupere; (2) formării unui copolimer la interfaţa dintre cele două faze sub acţiunea EA, care are rol de compatibilizator şi conduce la îmbunătăţirea proprietăţilor prin optimizarea tensiunii interfaciale, adeziunea îmbunătăţită între faze în starea solidă etc.

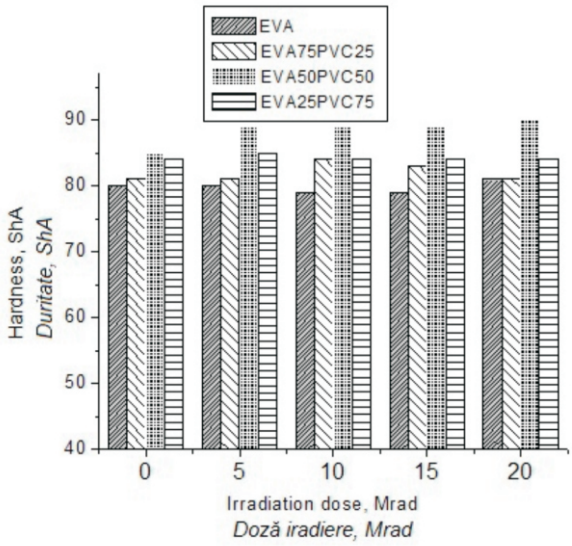


Figure 1. Hardness versus EB irradiation dose and blends type
Figura 1. Duritatea fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

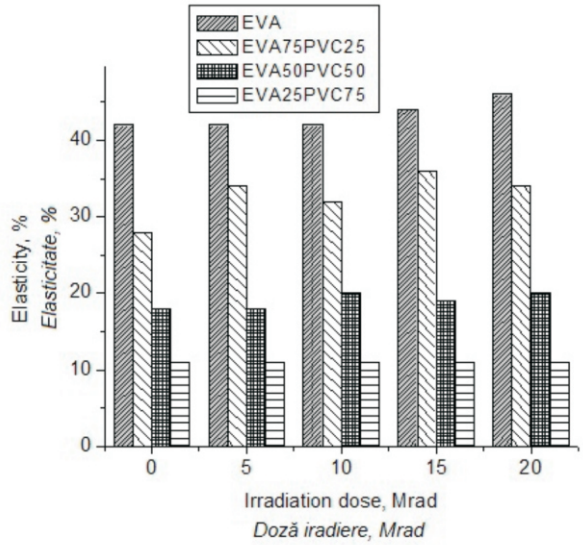


Figure 2. Elasticity versus EB irradiation dose and blends type
Figura 2. Elasticitatea fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

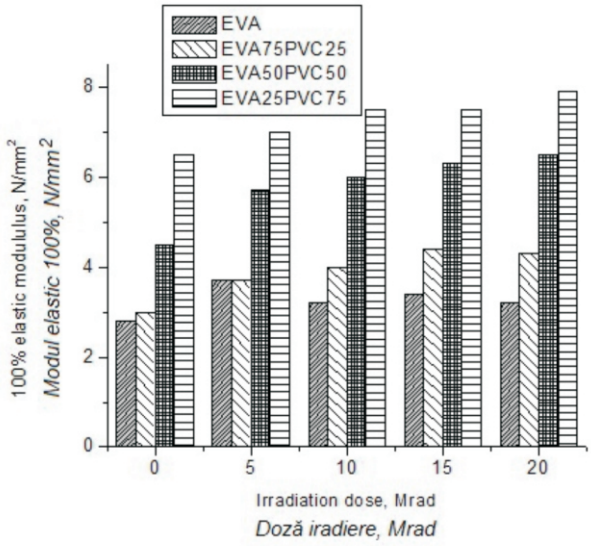


Figure 3. 100% elastic modulus versus EB irradiation dose and blends type
Figura 3. Modulul elastic 100% al fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

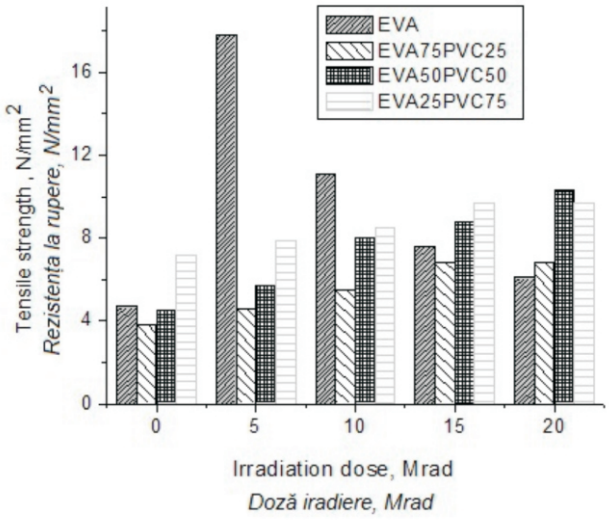


Figure 4. Tensile strength versus EB irradiation dose and blends type
Figura 4. Rezistenţa la rupere a fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

Establishing the TAC Amount Action onto the Characteristics of an EB Irradiated EVA/PVC Blend

Chemical additives known as coagents are used in conjunction with radical cure systems such as organic peroxides and electron beam (EB) irradiation. They are used in the cure of elastomers to promote crosslinking reactions and improve physical properties. Coagents are typically polyfunctional monomers (PFMs) and can participate in a number of radical reaction mechanisms, the most beneficial being grafting and radical addition. By increasing the crosslink density of the compound, network performance can be improved [10-13]. From previous studies [13-14] it was concluded that the most efficient PFM for EVA copolymer blends has been triallylisocyanurate (TAC).

In our experiments, the EVA/PVC blend (25% EVA and 75% PVC mass proportion reported to the amount of polymer in the blend) was grafted and crosslinked by means of the accelerated electrons in the presence of a multifunctional monomer - TAC, and the influences of the TAC percentage and accelerated electron irradiation dose on the physical-mechanical characteristics of the samples were investigated. The obtained results reveal that (Figures 7-12): all physico-

Stabilirea influenţei cantităţii de TAC asupra caracteristicilor unui amestec EVA/PVC iradiat cu EA

Aditivii chimici cunoscuţi drept coagenţi sunt utilizaţi în conjuncţie cu sisteme de vulcanizare radicală, precum peroxizii organici şi iradierea cu electroni acceleraţi (EA). Aceştia sunt utilizaţi în vulcanizarea elastomerilor pentru a facilita reacţiile de reticulare şi pentru a îmbunătăţi proprietăţile fizice. Coagenţii sunt de obicei monomeri polifuncţionali (PFMs) şi pot participa într-o serie de mecanisme de reacţii radicale, cele mai avantajoase fiind grefarea şi adiţia radicalică. Performanţa reţelei se poate îmbunătăţi prin creşterea densităţii de reticulare a compusului [10-13]. Din studiile anterioare [13-14] s-a concluzionat că cel mai eficient PFM pentru amestecurile de copolimeri EVA a fost trialilizocianuratul (TAC).

În experimentele noastre, amestecul EVA/PVC (25% EVA şi 75% PVC proporţie de masă raportat la cantitatea de polimer din amestec) a fost grefat şi reticulat utilizând electroni acceleraţi în prezenţa unui monomer multifuncţional - TAC şi s-a investigat influenţa cantităţii de TAC şi a dozei de iradiere cu electroni acceleraţi asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale probelor. Rezultatele obţinute arată că (Figurile 7-12): toate caracteristicile fizico-mecanice se

mechanical characteristics improve for blends containing TAC (Figures 7-12) compared to similar ones in which TAC was not introduced (Figures 1-6), the highest increases were for 100% modulus, tensile strength and tear strength. The best results were obtained for blends containing 3 phr TAC and 6 phr TAC, respectively.

îmbunătăţesc la amestecurile care conţin TAC (Figurile 7-12) comparativ cu cele similare în care nu s-a introdus TAC (Figurile 1-6), cele mai mari creşteri au fost pentru modulul 100%, rezistenţa la rupere şi rezistenţa la sfâşiere. La amestecurile care conţin 3 phr TAC, respectiv 6 phr TAC s-au obţinut cele mai bune rezultate.

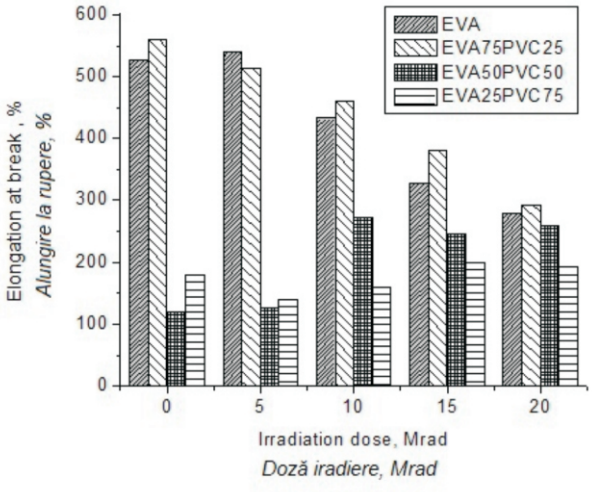


Figure 5. Elongation al break versus EB irradiation dose and blends type
Figura 5. Alungirea la rupere a fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

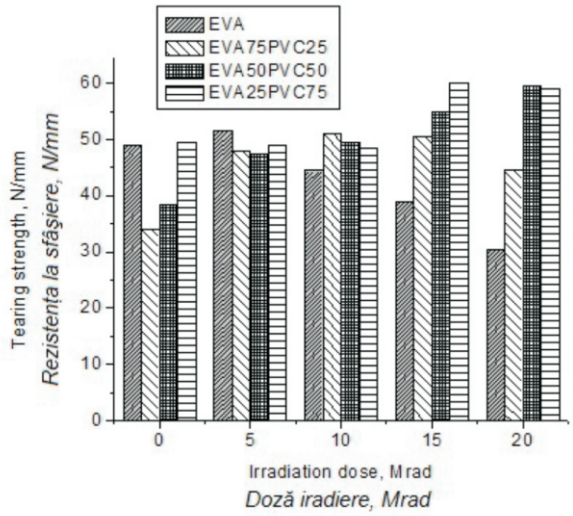


Figure 6. Tearing strength versus EB irradiation dose and blends type
Figura 6. Rezistenţa la sfâşiere a fiecărui tip de amestec în funcţie de doza de iradiere cu EA

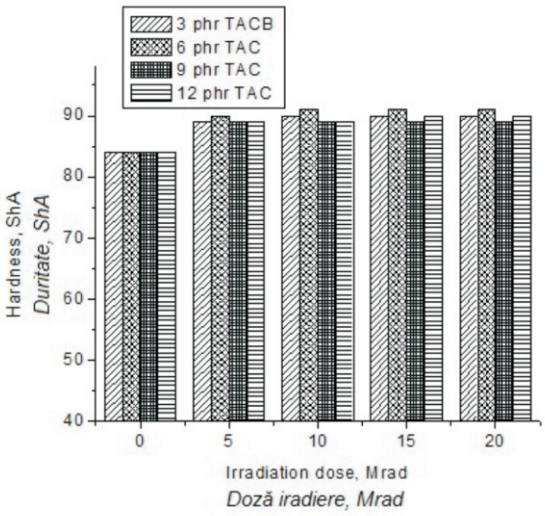


Figure 7. Hardness versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 7. Duritatea în funcţie de doza de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

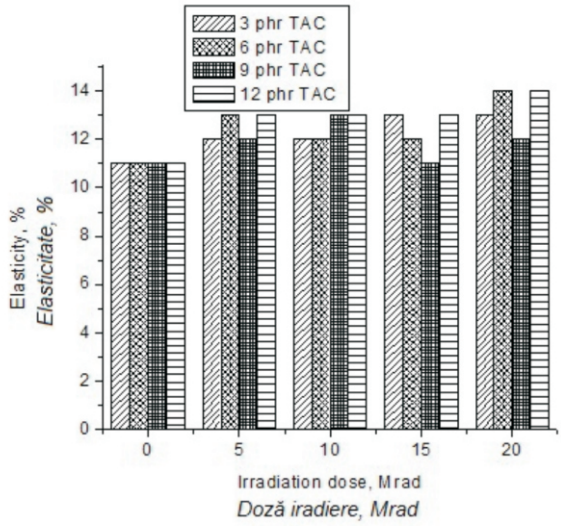


Figure 8. Elasticity versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 8. Elasticitatea în funcţie de doza de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

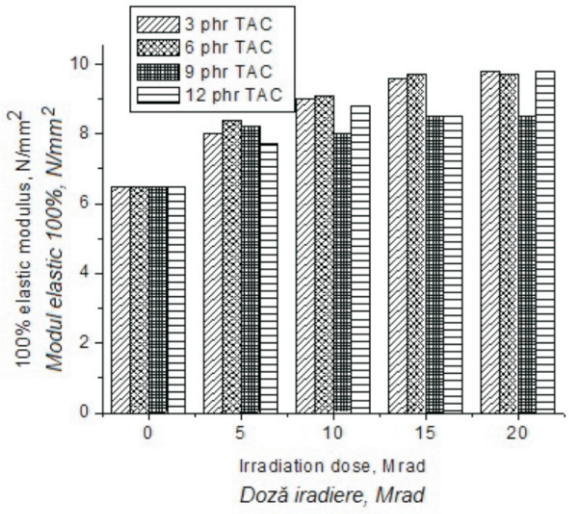


Figure 9. 100% elastic modulus
versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 9. Modulul elastic 100% în funcţie de doza
de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

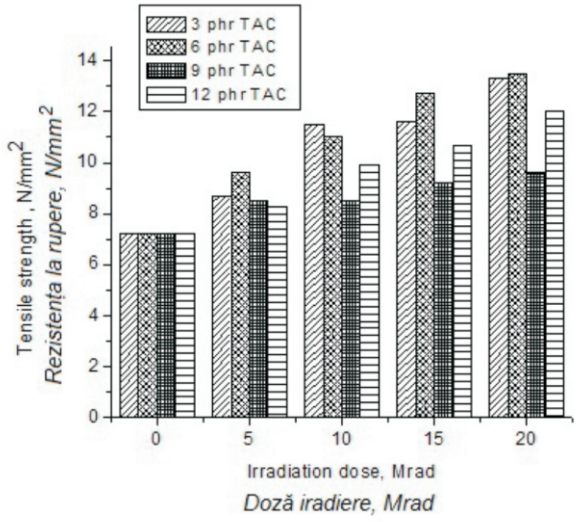


Figure 10. Tensile strength
versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 10. Rezistenţa la rupere în funcţie de doza
de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

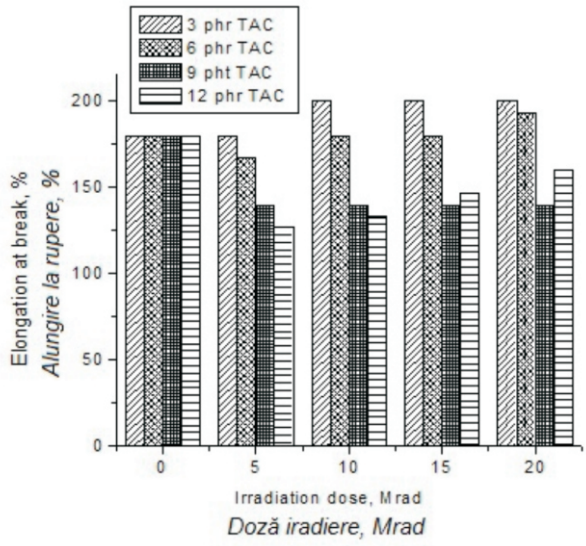


Figure 11. Elongation at break
versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 11. Alungirea la rupere în funcţie de doza
de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

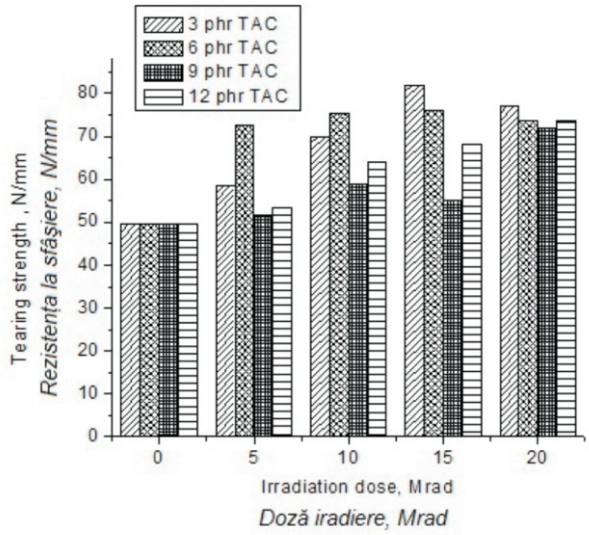


Figure 12. Tearing strength
versus EB irradiation dose and TAC concentration
Figura 12. Rezistenţa la sfâşiere în funcţie de doza
de iradiere cu EA şi concentraţia TAC

CONCLUSIONS

By irradiating blends of EVA/PVC in presence of TAC, new materials with improved properties have been obtained, as a result of crosslinking reactions and reorientation of sample particles under the influence of accelerated electrons. The best irradiation dose and the best TAC concentration can be chosen depending on the composition of each blend and on the applications of the final product.

CONCLUZII

Prin iradierea amestecurilor de EVA/PVC în prezenţa TAC, s-au obţinut noi materiale cu proprietăţi îmbunătăţite, ca urmare a reacţiilor de reticulare şi reorientare a particulelor probelor sub influenţa electronilor acceleraţi. Doza optimă de iradiere şi concentraţia optimă de TAC se pot alege în funcţie de compoziţia fiecărui amestec în parte şi de utilizările produsului final.

REFERENCES

1. Righettia, M.C., Cardelli, C., Scalari, M., Tombari, E., Conti, G., Thermodynamics of mixing of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), *Polymer*, **2002**, 43, 5035–5042.
2. Thaumaturgo, C., Monteiro, E.C., Thermal stability and miscibility in PVC/EVA blends, *J Thermal Anal*, **1997**, 49, 1, 247-254.
3. Rellick, G.S., Runt, J., A dielectric study of poly(ethylene-co-vinylacetate)–poly(vinyl chloride) blends. I. Miscibility and phase behavior, *J Polym Sci, Polym Phys*, **1986**, 24, 2, 279–302.
4. Paul, D.R., Barlow, J.W., A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends, *Polymer*, **1984**, 25, 4, 487-494.
5. Paul, D.R., Barlow, J.W., Keskkula, H., Polymer blends, in: Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., eds., Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 12, New York: Wiley Interscience, **1989**.
6. Utracki, L.A., Compatiblization of Polymer Blends, *Can J Chem Eng,* **2002**, *80, 1008-1016.*
7. Stelescu, M.D., Airinei, A., Grigoras, C., Niculescu-Aron, I.G., Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in the Characterization of EPDM/PP Blends, *Int J Thermophys,* **2010**, 31, 11-12, 2264-2274.
8. Stelescu, M.D., Manaila, E., New Technology for Obtaining High-Performance Multifunctional Elasto-Plastic Materials, II International Leather Engineering Congress Innovative Aspects for Leather Industry, Izmir, Turkey, May 12-13, **2011**, 311-316.
9. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., Radiation Vulcanization of ethylene-propylene rubber with polyfunctional monomers, *Radiat Phys Chem*, 2001, 60, 1-2, 139-142.
10. Stelescu, M.D., Manaila, E., Zuga, N., The use of polyfunctional monomers in the radical cure of chlorinated polyethylene, *Polym J*, **2011**, 43, 9, 792-800.
11. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 95, 2, 435-447.
12. Bhattacharya, A., *Prog. Polym. Sci.,* **2000,** 25, 371-401.
13. Dutta, S.K., Bhowmick, A.K., Chaki, T.K., Structure property relationship of ethylene vinyl acetate copolymer grafted with triallyl cyanurate by electron beam radiation, *Radiat Phys Chem*, **1996**, 47, 6, 913–926.
14. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G. et al., Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers, *Polym Bull*, **2012**, 68, 1, 263-285.
15. Technical Reports Series No. 277, Absorbed dose determination in photon and electron beams. International Atomic Energy Agency, 4, Vienna, **1987**.
16. Holm, N.W., Berry, R.J. (eds.), Manual on radiation dosimetry, Marcel Dekker, New York, **1970**.

17. Lee, D.W., Thermal Degradation Of Polymer Blends Containing Poly(Vinyl Chloride), Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science, Rochester Institute of Technology, Rochester, New York 14623, Department of Chemistry, **1987**.

SHOE LAST GRADING AND EXPERIMENTAL ESTIMATION OF DIMENSIONAL VARIATION USING DELCAM CRISPIN 3D – LAST MAKER

GRADAREA CALAPOADELOR ŞI ESTIMAREA EXPERIMENTALĂ A VARIAŢIEI DIMENSIUNILOR ACESTORA UTILIZÂND APLICAŢIA DELCAM CRISPIN 3D – LAST MAKER

Mariana DRISCU*, Mariana COSTEA

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

SHOE LAST GRADING AND EXPERIMENTAL ESTIMATION OF DIMENSIONAL VARIATION USING DELCAM CRISPIN 3D – LAST MAKER

ABSTRACT. This article presets a study regarding dimensional changes of shoe lasts, using Delcam CRISPIN – Last Maker, Grade function. The purpose is to obtain shoe lasts for inferior and superior size numbers to the one from the database obtained with ModelTracer and Last Maker software. Using the computer in last modelling activities enables an increase in performance for footwear producers by reducing the working time with testing the prototypes. Automatic grading provides the footwear producers with all size numbers of lasts that have to be produced. The presented studies ensure work accuracy and the application's utility for footwear manufacturers.

KEY WORDS: shoe last, size number, size systems, width, grading

GRADAREA CALAPOADELOR ŞI ESTIMAREA EXPERIMENTALĂ A VARIAŢIEI NUMERELOR ACESTORA UTILIZÂND APLICAŢIA DELCAM CRISPIN 3D – LAST MAKER

REZUMAT. În lucrare se prezintă un studiu privind schimbarea dimensiunilor unui calapod utilizând sistemul Delcam CRISPIN 3D Last Maker, funcţia Gradare. Scopul este cel de obţinere a calapoadelor pentru numere inferioare şi superioare numărului de mărime a calapoadelor din baza de date obţinute prin digitizare si modelare cu produsele soft ModelTracer şi Last Maker. Utilizarea calculatorului în activităţi de modelare a calapodului permite creşterea performanţelor unui producător de încălţăminte prin scăderea timpului de lucru cu testarea prototipurilor. Gradarea automată oferă producătorilor de încălţăminte calapoade pentru toate numerele de mărime ce urmează a fi fabricate. Studiile efectuate garantează precizia în lucru şi utilitatea aplicaţiei pentru producătorii de încălţăminte.

CUVINTE CHEIE: calapod, număr de mărime, sisteme de mărimi, lărgime, gradare

LA GRADATION DES FORMES À CHAUSSURE ET L'ESTIMATION EXPÉRIMENTALE DE LA VARIATION DE LEUR POINTURE EN UTILISANT LE LOGICIEL DELCAM CRISPIN 3D – LAST MAKER

RÉSUMÉ. Cet article présente une étude sur le changement des pointures d'une forme à chaussure à l'aide du logiciel Delcam CRISPIN 3D Last, fonction Gradation. L'objectif est d'obtenir des formes à chaussure pour de pointures inférieures et supérieures à ceux de la base de données, obtenues par la numérisation et la modélisation en utilisant les logiciels ModelTracer et Last Maker. L'utilisation de l'ordinateur dans les activités de modélisation de la forme permet d'augmenter les performances d'un fabricant de chaussures en réduisant le temps de travail pour l'essai des prototypes. La gradation automatique fournit aux fabricants de chaussures des formes pour toutes les pointures de chaussures à produire. Les études garantissent la précision et l'utilité de l'application pour les fabricants de chaussures.

MOTS-CLÉS: forme à chaussure, pointure, système de pointures, largeur, gradation

INTRODUCTION

The last is the most complex spatial form and is indispensable in footwear manufacturing. Even the most experienced manufacturers of footwear products consider the last to be the "soul" of the footwear [1, 2]. Without the last there would be no footwear, no footwear industry and no footwear fashion. At the same time, they claim that the design and execution of the last is the most complex and elaborated process of

INTRODUCERE

Forma spaţială cea mai complexă ş indispensabilă în fabricarea încălţămintei este calapodul. Cei mai experimentaţi producători ai produselor de încălţăminte afirmă despre calapod că este "sufletul" încălţămintei [1, 2]. Fără calapod nu ar exista încălţăminte, nu ar exista industria încălţămintei, nu ar exista o modă a încălţămintei. Totodată, aceştia afirmă că proiectarea şi executarea calapodului este procesul

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

the entire shoe manufacturing business, the launch pad of its manufacture [3-5].

There are no straight lines on the last. The last is made of a continuous flow of contours and configurations. In this respect, it is considered "a masterpiece of engineering and a work of art". However, while taking into account fashion and the characteristics of each style, the contours must meet precise standards of measurement and sizing [1, 3, 4, 6].

But the process of defining the geometry of the last is complex. Specialists in computerized design of spatial forms state that computer-aided design of a last includes the most advanced design techniques: from defining the 3D geometry of the last to obtaining its numerical form. This enables manufacturers to make patterns and prototypes using Numerical-Command-Machines (NCM) such as computer-aided design techniques currently used in aerospace and car manufacturing industries and in a number of applications requiring processing of spatial coordinates in three-dimensional shapes [2, 3, 6, 7].

With this purpose in mind, a series of specialized CAD/CAM software products have been developed for last design, with interfaces for pattern production. Some advanced methods available for CRISPIN Dynamics CAD Suite for footwear, regarding last modelling with their specific advantages are presented below.

One of the main activities in designing shoe lasts is to obtain similar lasts to the original one, for different sizes [2, 3]. This problem is solved by the shoe makers using the calibrating-grading method.

Footwear Size Numbers

A size number is an alphanumerical indication of the size fitting for a shoe. Often it just consists in a number indicating the length because many shoemakers only provide a standard width for economical reasons. There are several different shoe-size systems that are used worldwide. These systems differ in what they measure, what unit of measurement they use, and where the size 0 (or 1) is positioned. Only

cel mai complex şi mai minuţios din întreaga activitate de fabricare a încălţămintei, pista de lansare a fabricării acesteia [3-5].

Nu există linie dreaptă pe calapod. Calapodul este o continuă alunecare de contururi şi configuraţii. În acest sens, este considerat "o capodoperă a ingineriei şi o operă de artă". Totuşi, ţinând cont de modă şi de trăsăturile caracteristice ale fiecărui stil, aceste contururi trebuie să respecte standarde precise de măsurători şi dimensionări [1, 3, 4, 6].

Procesul de definire a formei geometrice a unui calapod este complex. Specialiştii în proiectarea computerizată a formelor spaţiale afirmă că proiectarea unui calapod cu ajutorul calculatorului cuprinde cele mai avansate tehnici de proiectare: de la definirea geometriei formei spaţiale a calapodului până la obţinerea formei numerice finale a acestuia, pentru realizări de prototipuri cu maşini cu control numeric (CNC) asemenea proiectării computerizate utilizate curent în industriile de aeronautică ş constructoare de automobile, precum şi într-o serie de aplicaţii care necesită prelucrare în coordonate spaţiale a unor forme tridimensionale [2, 3, 6, 7].

Pe această direcţie au fost elaborate o serie de produse soft CAD/CAM specializate în proiectarea calapodului, cu interfeţele necesare producerii tiparelor. Pentru aceasta, în continuare se prezintă metodele cele mai avansate puse la dispoziţie de sistemul CRISPIN Dynamics CAD Suite pentru încălţăminte, privind modelarea formei calapodului cu avantajele corespunzătoare.

Una din principalele activităţi în proiectarea calapoadelor este obţinerea de calapoade similare celui original pentru diferite numere de mărime [2, 3]. Această problemă este rezolvată de producătorii de încălţăminte utilizând metoda calibrării-gradării.

Numere de mărimi la încălţăminte

Mărimea pantofului este o indicaţie alfanumerică a mărimii potrivite pentru pantoful unei persoane. În general constă într-un număr ce indică lungimea, deoarece producătorii de încălţăminte preferă să realizeze produse la o lăţime standard, din considerente economice. Aceste sisteme diferă între ele în funcţie de ceea ce măsoară, de unitatea de măsură pe care o folosesc şi de locul unde este considerată mărimea 0 (sau mărimea 1). Doar câteva

a few systems take the width of the foot into account. Some regions use different shoe-size systems for different types of shoes (e.g., men's, women's, children's, sports or safety shoes).

There are several size systems used all over the world. Although there are general rules for comparison between the systems, these comparisons are not relevant because the systems are not coordinated or implemented uniformly in each country. There is also a lack of information as to how the manufacturers have defined the sizes and widths of the shoe last [4-6].

It is important to know the difference between foot length and shoe size. Foot length in Europe (except UK) is always measured in millimeters (mm). The size of shoes is specified with different units depending which system is in use. There are also different opinions as to how long a shoe should be in proportion to the foot, but generally one can say that a shoe should be 12-15 mm longer than the foot depending of the shoe design (Figures 1 and 2) [6].

Most size systems will specify the shoe size upon the numerical length of the last, which corresponds to the length measured on the inside of the shoe [5]. Therefore, it is possible that not all shoes having the same size number have the same length, because of the shape of the last. A low heel shoe, wide toe area and a rounded toe cap is probably close to the specified shoe size for the length of the foot. A shoe width a narrow toe cap will be longer than its specified shoe size (Figure 2).

sisteme iau în considerare şi lăţimea piciorului. În anumite regiuni, se folosesc sisteme de măsură diferite pentru diferite tipuri de încălţăminte (de exemplu, încălţăminte de bărbaţi, de femei, de copii, încălţăminte sport sau de protecţie).

La nivel mondial, sunt folosite câteva sisteme de măsură. Deşi există câteva reguli generale de comparaţie între sisteme, aceste comparaţii nu sunt relevante din cauza faptului că sistemele nu sunt aplicate coordonat sau unitar în fiecare ţară. De asemenea, uneori lipsesc informaţiile legate de felul în care producătorii au definit mărimea şi lăţimea calapodului încălţămintei [4-6].

Este important să aflăm care sunt diferenţele dintre lungimea piciorului şi mărimea pantofului. Lungimea tălpii piciorului este măsurată în Europa în mm. Excepţie face Marea Britanie. Mărimea pantofului este precizată cu unităţi diferite, în funcţie de sistemul folosit. Există şi păreri diferite despre raportul dintre lungimea pantofului şi lungimea tălpii piciorului, dar în general se apreciază că încălţămintea ar trebui să fie cu 12-15 mm mai lungă decât talpa piciorului, în funcţie de designul pantofului (Figurile 1 şi 2) [6].

Majoritatea sistemelor de măsură specifică mărimea pantofului în funcţie de lungimea numerică a calapodului, care, la rândul ei, corespunde lungimii măsurate în interiorul pantofului [5]. Prin urmare, este posibil ca nu toţi pantofii care au acelaşi număr să aibă aceeaşi lungime, din cauza formei calapodului. De exemplu, un pantof cu toc jos, cu o lărgime mai mare la nivelul degetelor şi un vârf rotunjit va fi probabil mai aproape, ca număr, de lungimea efectivă a piciorului. Un pantof îngustat spre vârf va fi mai lung decât indică mărimea sa (Figura 2).

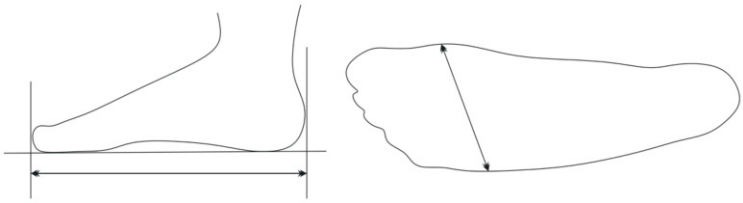


Figure 1. Foot length and width
Figura 1. Lungimea şi lăţimea piciorului

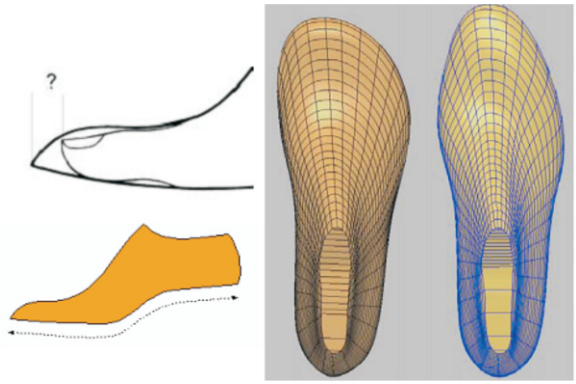


Figure 2. The length of the shoe last
Figura 2. Lungimea calapodului

Last's Length

As indicated above there are significant differences, up to 16 mm, between shoes with the same size [4]. These length differences appear for shoes with the same size, in the same size system, if the lasts are measured differently. To be able to compare the length of shoes with the same size it is essential to know how the lasts have been measured [6]. In conclusion, after consulting with the manufacturers and suppliers, there are three different ways in which a last may be measured (Figure 2).

Size Systems

There are several size systems used all over the world. Sweden and most of Europe, except UK and Ireland, use the system called Paris Point. In Sweden size 38 for women and size 43 for men are most common. The scale starts at zero and continues with length intervals of 6.66 mm per size. The Paris Point-system is sometimes called the Continental System. The difference between each system is that the length of the last is measured differently. English and American sizes are also used in Sweden, mainly for sports shoes. In Figure 3, one can compare the differences between each of the shoe size systems. As it can be seen, it may be the same shoe size but a different length, depending on which system is used [3-5].

Lungimea calapodului

Aşa cum s-a indicat mai sus, există diferenţe semnificative, de până la 16 mm, între diversele tipuri de încălţăminte cu acelaşi număr [4]. Aceste diferenţe în lungime apar pentru pantofi de aceeaşi mărime, în acelaşi sistem de măsurare şi când calapoadele sunt măsurate diferit. Pentru a putea compara lungimea pantofilor cu aceea mărime, este esenţial să ştim cum au fost măsurate calapoadele [6]. Concluzia la care s-a ajuns după consultarea producătorilor şi furnizorilor a fost aceea că există numeroase feluri în care acestea pot fi măsurate (Figura 2).

Sisteme de măsură

Există mai multe sisteme folosite în lume. Suedia şi majoritatea Europei, cu excepţia Irlandei şi Regatului Unit, folosesc un sistem numit Sistem Francez. În Suedia, mărimea 38 la femei şi mărimea 43 la bărbaţi sunt cele mai întâlnite. Scala începe de la zero şi continuă cu intervale de lungime de 6,66 mm pe fiecare număr de mărime. Sistemul Francez mai este cunoscut şi sub numele de Sistemul Continental. Diferenţa dintre fiecare sistem este modalitatea de măsurare a calapodului. Mărimile englezeşti şi americane sunt şi ele folosite în Suedia, în special pentru încălţămintea tip sport. În Figura 3 pot fi comparate diferenţele dintre sistemele de mărime. Aşa cum se poate observa, încălţămintea poate avea aceeaşi mărime, dar lungimi diferite, în funcţie de sistemul utilizat [3-5].

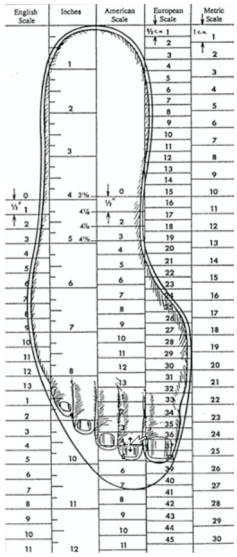


Figure 3. Differences between each of the shoe size systems [8]
Figura 3. Diferenţele dintre sistemele de măsură [8]

International Shoe Size Conversions Charts. Adults, Girl's and Boy's Shoe Size

These shoe size conversion tables can be very useful for lasts and shoes and are developed based on the ones available in specific literature and also online [4]. It is recommended that the footwear producer manufacture shoes in terms of foot inches, millimeters, or centimeters. The following tables demonstrate another aspect of globalizing footwear products - shoe sizes are not measured in the same units around the world. E-Business applications need to provide users with appropriate units and be clear about which units are being referenced [5, 6].

Tabele de conversie internaţională a mărimilor încălţămintei. Mărimi pentru adulţi, fete şi băieţi

Aceste tabele pot fi de folos pentru calapoade şi pentru mărimea pantofului şi sunt dezvoltate pe baza celor din literatura de specialitate şi, de asemenea, pe baza celor disponibile online [4]. Se recomandă producătorilor de încălţăminte să efectueze comenzile făcând apel la mărimile fizice în inch, milimetri sau centimetri ale piciorului. Tabelele demonstrează de asemenea şi un alt aspect al globalizării producerii de încălţăminte - mărimile pantofilor nu sunt măsurate cu aceleaşi unităţi de măsură peste tot în lume. Aplicaţiile de e-business ar trebui să îi pună la dispoziţie clientului unităţi de măsură potrivite şi să precizeze clar la ce unităţi de măsură face apel [5, 6].

Table 1: International Shoe Size Conversion [9] - men's shoes
Tabelul 1: Conversia internaţională a sistemelor de măsură [9] - încălţăminte pentru bărbaţi

US / Canada *SUA / Canada*	China	Australia	Europe *Europa*	Mexico *Mexic*	Japan *Japonia*	UK *Marea Britanie*
5	38	4.5	37.5	-	-	4.5
5.5	39	5	38	-	-	5
6	39.5	5.5	38.5	25	24	5.5
6.5	40	6	39	-	24.5	6
7	41	6.5	40	26	25	6.5
7.5	-	7	40.5	-	25.5	7
8	42	7.5	41	27	-	7.5
8.5	43	8	42	-	26	8
9	43.5	8.5	42.5	28	26.5	8.5
9.5	44	9	43	-	27	9
10	44.5	9.5	44	29	27.5	9.5
10.5	45	10	44.5	-	28	10
11	46	-	45	30	29	10.5
11.5	-	11	45.5	-	29.5	-
12	47	-	46	31	30	-
13	48.5	12	47.5	32	31	-

Table 2: International Shoe Size Conversion [9] - women's shoes
Tabelul 2: Conversia internaţională a sistemelor de măsură [9] - încălţăminte pentru femei

US / Canada *SUA / Canada*	China	Australia	Europe *Europa*	Mexico *Mexic*	Japan *Japonia*	UK *Marea Britanie*
5	35.5	5	35	-	21	2.5
5.5	36	5.5	35.5	-	21.5	3
6	37	6	36	-	22	3.5
6.5	37.5	7	37	-	22.5	4
7	38	7.5	37.5	-	23	4.5
7.5	39	8	38	4.5	23.5	5
8	39.5	8.5	38.5	5	24	5.5
8.5	40	9	39	5.5	24.5	6
9	41	10	40	6	25	6.5
9.5	-	11	41	6.5	25.5	7
10	42	12	42	7	26	7.5

Table 3: International Shoe Size Conversion [9] - children's shoes
Tabelul 3: Conversia internaţională a sistemelor de măsură [9] - încălţăminte pentru copii

US / Canada *SUA / Canada*	Europe *Europa*	Japan *Japonia*	UK *Marea Britanie*
6.5	23	-	5.5
7	23.5	14	6
7.5	24	-	6.5
8	24.5	15	7
8.5	25	-	7.5
9	25.5	16	8
9.5	26	-	8.5
10	26.5	16.5	9
10.5	27	-	9.5
11	27.5	17.5	10
11.5	28	-	10.5
12	28.5	18.5	11
12.5	29	-	11.5
13	30	19	12
1	31	20	13
1.5	31.5	20.5	13
2	32.5	21	1
2.5	33	21.5	1.5
3	33.5	22	2

Shoe Last Grading Using Delcam CRISPIN 3D – Last Maker – Grade Function

Following classic methodology, designing the shoe last is a very complex and laborious activity. That is because classic methodology requires many graphic operations using manual methods, which is a time consuming activity. Sometimes, the results of this classical methodology may lead to many inaccuracies with the most unpleasant consequences for footwear manufacturing. Thus, the customer that buys a footwear product by taking into consideration the characteristics written on the product (size, width) can notice after a while that the product has flaws because of the inadequate design. In order to avoid this kind of situations, the strictest scientific criteria must be followed when one designs a footwear product [6, 10, 11].

The decisive step in this way has been made some time ago, when, as a result of powerful technical development and massive implementation of electronic and computerized systems, CAD (Computer Aided Design) Systems were used in footwear industry. One of the most important uses of computer systems in footwear design is interactive designing by using the CAD system.

CRISPIN Dynamics have developed a range of quality software products to give the shoemaker a major advantage in shoemaking [12].

This paper presents the basic function for grading shoe lasts using Delcam CRISPIN Dynamics 3D system. This is a CAD/CAM system for footwear.

Delcam Crispin Last Maker

LastMaker - a program providing the means to design and modify lasts with outputs to various 3D file formats. This application offer functions for creating a new shoe last (Figure 4) using the Last > Adjust function, and flattening for development in 2D. There are also facilities to re-centre front and back guide lines, change foot - left-right (no need to re-digitize), setting the correct heel height and grading shoe last to obtain shoe lasts for inferior and superior sizes [13].

Gradarea calapodului folosind aplicaţia Delcam CRISPIN 3D – Last Maker – funcţia Grade

În metodologia clasică, proiectarea calapoadelor reprezintă un proces complex şi laborios. Aceasta deoarece implică multe operaţii grafice utilizând metode manuale mari consumatoare de timp. Uneori rezultatele obţinute prin metodologia clasică conduc la unele inexactităţi cu consecinţe în fabricarea încălţămintei. De aceea, consumatorii care cumpără produse de încălţăminte ţinând cont de caracteristicile scrise pe produs (mărime, lărgime) pot observa după o anumită perioadă că acele produse au defecte datorită greşelilor de proiectare. Pentru a evita acest gen de situaţii, trebuie urmărite criteriile strict ştiinţifice la proiectarea produselor de încălţăminte [6, 10, 11].

Pasul hotărâtor în proiectarea calapoadelor este dezvoltarea şi implementarea sistemelor electronice şi informatice, cum sunt aplicaţiile CAD (Computer Aided Design) dezvoltate pentru încălţăminte. Unul din cele mai folosite sisteme computerizate în domeniul proiectării încălţămintei îl reprezintă proiectarea interactivă folosind sistemele CAD.

CRISPIN Dynamics a dezvoltat o gamă de produse software de calitate pentru a le oferi producătorilor de încălţăminte avantaje majore [12].

Lucrarea prezintă funcţiile de bază pentru gradarea calapoadelor utilizând sistemul Delcam CRISPIN Dynamics 3D. Acesta este un sistem CAD-CAM pentru încălţăminte.

Sistemul Delcam Crispin Last Maker

LastMaker – un program ce furnizează mijloace pentru crearea şi modificarea calapodului permiţând, de asemenea, exportul fişierelor 3D într-o varietate de formate. Această aplicaţie oferă funcţii pentru crearea unui nou calapod (Figura 4) utilizând funcţia Last > Adjust şi aplatizarea acestuia pentru dezvoltarea în 2D. Sistemul are posibilităţi de recentrare a liniilor de bază, schimbarea piciorului - drept-stâng (fără digitizare), corectarea înălţimii tocului şi gradarea calapoadelor pentru obţinerea calapoadelor pentru numere inferioare şi superioare numărului iniţial [13].

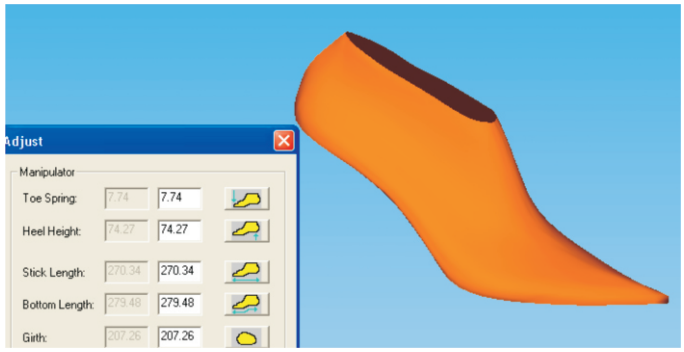


Figure 4. Adjusting the shoe last
Figura 4. Modificarea calapodului

Grading of the Shoe Lasts

Delcam Crispin Last Maker has certain functions for shoe last modification in terms of dimensions in order to obtain models for inferior and superior sizes. The steps for grading a shoe last are:

1. Modeling shoe last using ModelTracer – an application for last 3D digitising, using a Microscribe™ mechanical digitizer and importing in this application or selecting the last from a previously created data base [3, 13].

2. Studying shoe last parameters using the Last Adjust function (Figure 4).

3. Grading on the main menu: Grade > Proportional and selecting the requested .grf file and setting the size system. The size number is selected from Grade – Gender Table, Figure 5.

Proportional grading option provides the facility to grade a last linearly by proportions/ increments defined by user. After selecting the last type, the size system, size number and width, the last is graded.

Gradarea calapoadelor

Delcam Crispin Last Maker are funcţii pentru modificarea dimensiunilor calapodului în vederea obţinerii modelelor de număr inferior şi superior numărului iniţial. Paşii pentru gradarea unui calapod sunt:

1. Modelarea calapodului utilizând aplicaţia ModelTracer - un program pentru digitizarea în 3D utilizând digitizorul Microscribe™ şi importarea în această aplicaţie sau selectarea unui calapod dintr-o bază de date creată anterior [3, 13].

2. Studiul parametrilor calapodului utilizând funcţia Last Adjust (Figura 4).

3. Gradarea în meniul principal: Grade > Proportional şi selectarea fişierului de tip .grf pentru stabilirea sistemului de măsură. Numărul de mărime se selectează din caseta Grade – Gender Table, Figura 5.

Funcţia pentru gradare oferă posibilitatea gradării proporţionale a calapoadelor utilizând un increment stabilit. După selectarea modelului de calapod, a sistemului de măsură, a mărimii şi lărgimii, se gradează calapodul.

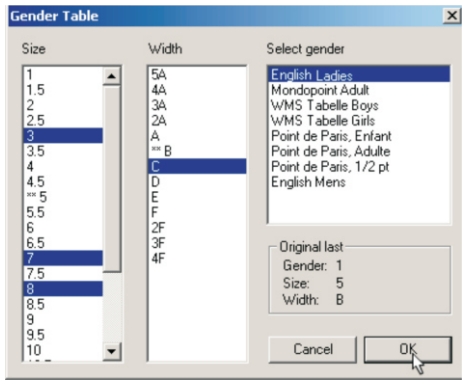


Figure 5. The window of Grade > Proportional function
Figura 5. Fereastra funcţiei Grade > Proportional

Notes

The Grade Workspace (Figure 5) has the following tools:

- Selecting the measurement system - the Gender menu. The user can select one of various size systems.
- Selecting the width of the last. The application can modify the last's width, using the Width menu.
- Selecting the size number. The sizes are directly related to the option selected in the Gender menu.

Once defined all parameters, the system will grade all the combinations of sizes and widths as defined, Figure 5.

All the graded lasts will be placed into separate files so they can be easily saved, (Figures 10 and 11). For better control of the graded files use the Window > Cascade function or the Compare function (Figure 6).

Note

Fereastra de lucru a funcţiei Grade are următoarele instrumente (Figura 5):

- Posibilitatea selectării sistemului de măsură a calapodului – meniul Gender. Utilizând această funcţie se pot selecta diverse sisteme de măsură.
- Selectarea lărgimii calapodului. Aplicaţia oferă posibilitatea modificării lărgimii calapodului utilizând meniul Width.
- Selectarea numărului de mărime. Numerele de mărime sunt stabilite prin selectarea opţiunii din meniul Gender.

După definirea acestor parametri, sistemul va grada calapoadele în combinaţii de mărimi şi lăţimi stabilite anterior, Figura 5.

Toate calapoadele gradate sunt plasate în fişiere separate pentru a putea fi salvate individual (Figurile 10 şi 11). Pentru controlul fişierelor se poate utiliza funcţia Window > Cascade sau funcţia Compare (Figura 6).

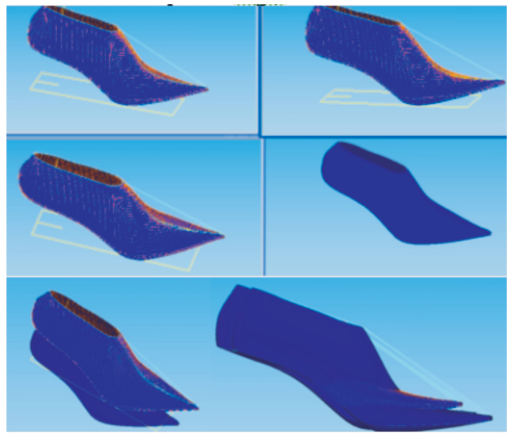


Figure 6. Grading and comparing the lasts
Figura 6. Gradarea şi compararea calapoadelor

EXPERIMENTAL - STUDY FOR LAST GRADING

A study for women's lasts grading is developed. The steps for this study are:

1. A shoe last for women is modelled using the Model Tracer function; the last is obtained by digitizing using 3D Microscribe™ mechanical digitizer.

2. The last is imported in Last Maker application to analyse the geometrical parameters.

PARTEA EXPERIMENTALĂ - STUDIU PENTRU GRADAREA CALAPOADELOR

Se efectuează un studiu pentru gradarea calapoadelor pentru femei. Paşii acestui studiu sunt:

1. Se modelează un calapod pentru femei utilizând funcţia Model Tracer; calapodul este obţinut prin digitizare cu digitizorul mecanic 3D Microscribe™.

2. Se importă calapodul modelat în aplicaţia Last Maker în vederea analizei parametrilor geometrici.

3. To establish the parameters for grading, the Last > Adjust function is used (Figure 4).

4. The following parameters are established: stick length – par1, bottom length – par2, girth –par3.

5. The Grade > Proportional function is selected. In the window of this function we mark: size number, width, size system (Figures 5 and 7).

3. Pentru stabilirea parametrilor calapodului digitizat în scopul lansării operaţiei de gradare se foloseşte funcţia Last > Adjust (Figura 4).

4. Se stabilesc următorii parametri: proiecţia în plan a tălpii calapodului – par1; lungimea pe curbură a tălpii calapodului – par2, perimetrul la degete – par3.

5. Se selectează funcţia Grade > Proportional. În fereastra acestei funcţii se marchează: număr de mărime, lărgime, sistem de măsură (Figurile 5 şi 7).

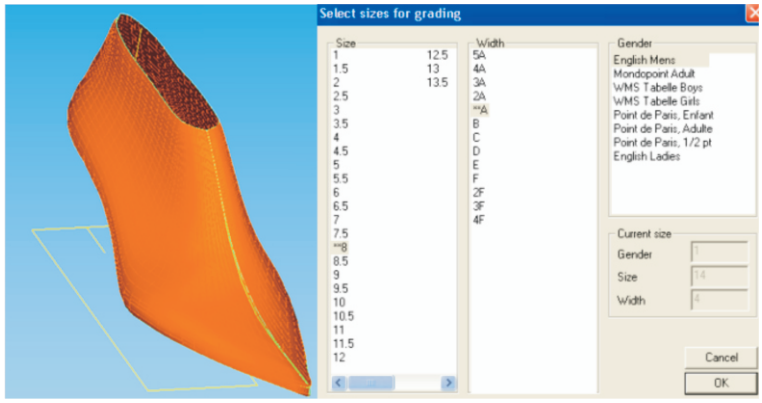


Figure 7. Window of the Last Maker application for size and width selection

Figura 7. Fereastra aplicaţiei Last Maker pentru selectarea numărului de mărime şi lărgime a calapodului

RESULTS AND DISCUSSIONS

In this paper the variation of main geometrical parameters for a last was analyzed using Last Maker application.

In this respect, we used a women's shoe last and graded the last using two different methods:

- The size of the last was changed, while the width of the last was kept unchanged;
- The width of the last was changed, while the size was kept unchanged.

The Variation of Last's Size while Keeping the Width Unchanged

The study involved the following steps:

- A women's shoe last was selected, Figure 4.
- The measurements of the last were set using the Last Adjust tool, Figure 4.
- The last was modelled for size 8, width A in the English Ladies measurement system, Figure 7.
- The last was graded for sizes 8 to 10, while keeping the width unchanged.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În lucrare s-a analizat modul de variaţie a parametrilor geometrici de bază ai unui calapod, în secvenţe de gradare folosind aplicaţia Last Maker.

Pentru aceasta am luat în considerare un calapod pentru femei şi am efectuat gradarea acestuia în 2 variante:

- Am variat numerele de mărime ale calapodului cu păstrarea lărgimii acestuia neschimbată;
- Am variat lărgimile calapodului cu păstrarea numărului de mărime neschimbat.

Variaţia numărului de mărime a calapodului cu păstrarea lărgimii neschimbate

Acest studiu a presupus urmărirea etapelor:

- S-a selectat un calapod pentru femei, Figura 4.
- Dimensiunile calapodului au fost stabilite folosind instrumentul Last Adjust, Figura 4.
- Calapodul a fost modelat pentru numărul 8, lăţime A, în sistem Englez pentru femei, Figura 7.
- Calapodul a fost gradat de la numărul 8 la numărul 10, păstrând lăţimea neschimbată.

- Each file containing the new last was studied, Figure 9.
- The measurements were recorded in the database, Figure 8 and Table 4.
- The measurements recorded in a database were turned into graphics by using Microsoft Excel (see Table 4, the graphics of Figure 8).

By looking at the values in the data table (see Table 4), as well as the graphics themselves (see Figure 8), one can see that the length of the last has been changed, while the width remained the same.

- S-a studiat fiecare din fişierele ce conţin noile calapoade, Figura 9.
- Dimensiunile noilor calapoade au fost salvate în baza de date, Figura 8 şi Tabelul 4.
- Dimensiunile calapoadelor din baza de date au fost folosite la crearea graficelor cu ajutorul aplicaţiei Microsoft Excel (Tabelul 4, grafic din Figura 8).

Conform valorilor din tabel (Tabelul 4) şi celor din grafice rezultă o creştere a parametrilor corespunzători lungimii calapodului cu păstrarea valorii numerice pentru lărgime.

Table 4: Main parameters values for a last with different size number
Tabelul 4: Valori ale parametrilor de bază ai unui calapod pentru mai multe numere de mărime

Size number *Număr de mărime*	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.5	9
Width *Lăţime*	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Stick Length-par1 *Proiecţia în plan a tălpii calapodului-par1*	234	239	243	247	253	257	261	266	270	274	280
Bottom Length-par2 *Lungimea pe curbură a tălpii calapodului-par2*	237	243	247	252	258	262	266	273	277	281	288
Girth-par3 *Perimetrul la degete-par3*	175	177	179	182	183	186	188	190	192	195	197

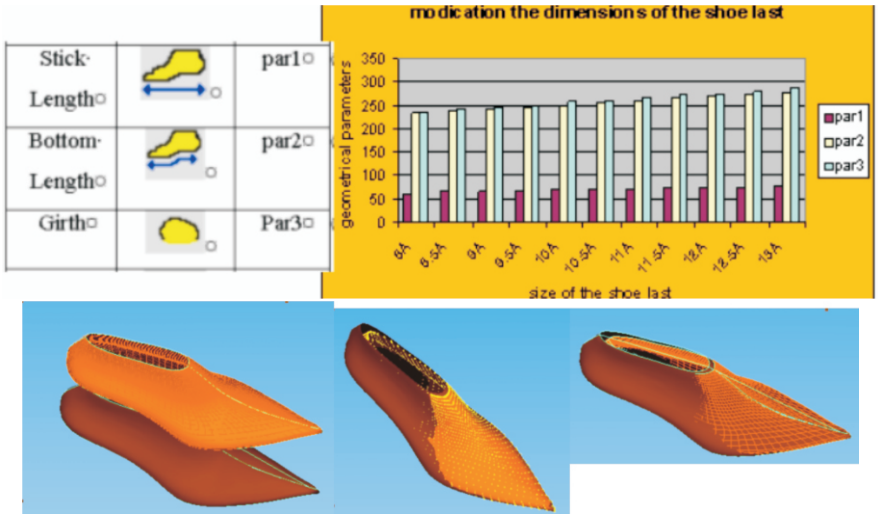


Figure 8. Modifying the basic values of the following parameters:
stick length – par1, bottom length – par2, girth – par3
Figura 8: Modificarea valorilor de bază ale următorilor parametri:
proiecţia în plan a tălpii calapodului – par1; lungimea pe curbură a tălpii calapodului – par2,
perimetrul la degete – par3

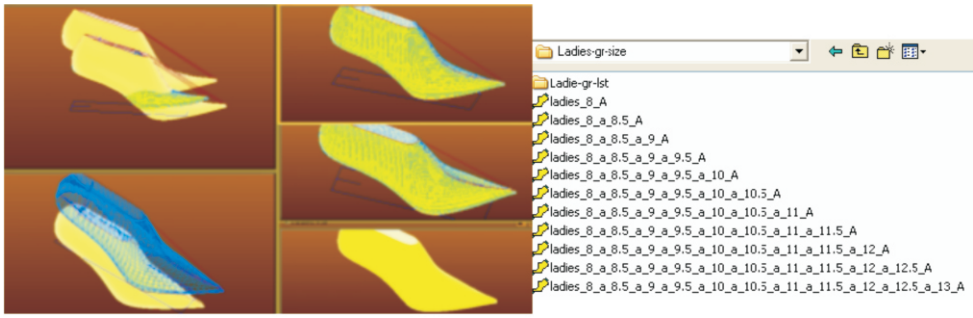


Figure 9. Last Maker files obtained by modifying the size number and keeping the widths
Figura 9. Fişiere Last Maker obţinute prin modificarea numărului de mărime a calapodului cu păstrarea lărgimii neschimbate

The Variation of the Width of the Last while Keeping the Size Number Unchanged

For the purpose of this analysis, size 8 of the English Ladies measurement system was selected. The lasts were graded on all the sizes allowed by the software, using the Last Adjust function. Just like in the previous study, each of the file containing the new lasts was analyzed. The data was recorded in a data table and graphically visualized by using Excel (see Table 5 and Figure 9).

By looking at the values in the data table (see Figure 10), as well as the graphics themselves, one can see that the width of the last has been changed, while the length remained stable.

Variaţia lărgimii calapodului cu păstrarea numărului de mărime

În acest studiu, în secvenţa de gradare s-a păstrat numărul de mărime 8 în sistem Englez pentru femei şi s-au modelat calapoade pentru toate lărgimile oferite de aplicaţie. Similar studiului anterior, s-a studiat fiecare fişier format cu funcţia Last Adjust şi rezultatele obţinute pentru fiecare calapod s-au centralizat tabelar şi grafic într-un fişier Excel (Tabelul 5 şi Figura 9).

Conform valorilor din tabel şi celor din grafice (Figura 10), rezultă o creştere a parametrilor corespunzători lărgimii calapodului cu păstrarea valorii numerice corespunzătoare lungimii calapodului.

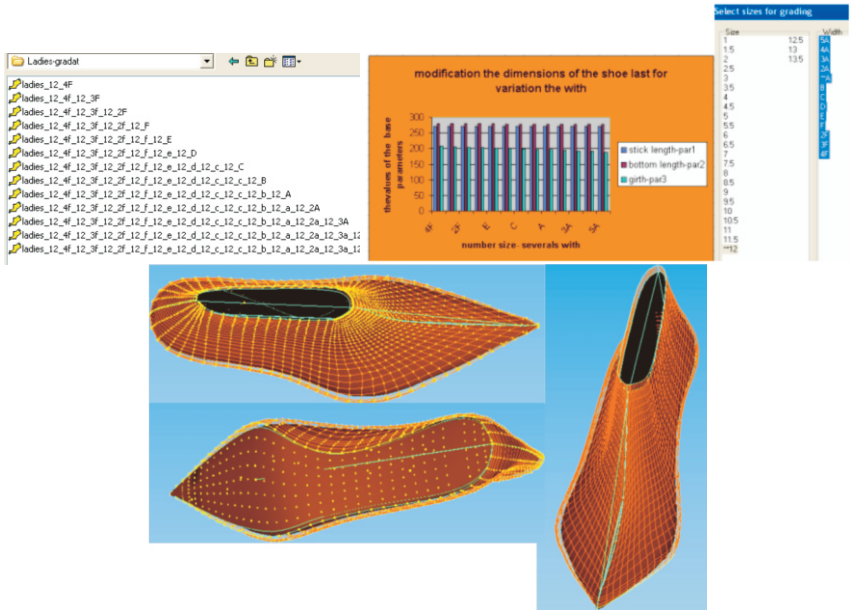


Figure 10. Results of modifying the width while keeping the size number unchanged
Figura 10. Rezultatele modificării lăţimii şi păstrarea numărului de mărime neschimbat

Table 5: Values for main parameters in case of modifying the width while keeping the size number unchanged
Tabelul 5: Valorile parametrilor de bază în cazul modificării lăţimii şi păstrarea numărului de mărime neschimbat

Size number *Număr de mărime*	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Width *Lăţime*	4F	3F	2F	F	E	D	C	B	A	2A	3A	4A	5A
Stick Length-par1 *Proiecţia în plan a tălpii calapodului-par1*	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Bottom Length-par2 *Lungimea pe curbură a tălpii calapodului-par2*	279	279	279	279	279	279	279	278	278	278	278	277	277
Girth-par3 *Perimetrul la degete-par3*	207	206	204	203	201	200	198	197	196	194	193	191	187

CONCLUSIONS

The last is a basic instrument in footwear pattern making and footwear manufacturing. Shoe design experts will always admit that a good last is a more important factor in the choice of a product in comparison to the price, because it provides a higher comfort for the foot. In this respect, computer aided modelling of the last can help increase the performance of the footwear producer. Last Maker gives the user the option to design the last according to the requirements and the standards of the clients. Automatic grading can be efficiently used to produce lasts for all the sizes that are to be produced. The study represents a guarantee of the work precision and usefulness of the software for shoe producers.

CONCLUZII

Calapodul este un instrument de bază în proiectarea şi fabricarea încălţămintei. Specialiştii în proiectarea articolelor de încălţăminte vor admite mereu că un calapod potrivit este întotdeauna un factor mai important decât preţul, în alegerea unui model de încălţăminte, şi asta deoarece se pune mult accent pe confortul piciorului în încălţăminte. Astfel, utilizarea calculatorului în activităţi de modelare a calapodului permite creşterea performanţelor unui producător de încălţăminte. Aplicaţia Last Maker oferă posibilitatea modelării unui calapod care să permită fabricarea modelelor de încălţăminte potrivite cu cerinţele purtătorului. Gradarea automată oferă posibilitatea obţinerii calapoadelor pentru toate numerele de mărime ce urmează a fi fabricate. Studiile efectuate garantează precizia în lucru şi utilitatea aplicaţiei pentru producătorii de încălţăminte.

REFERENCES

1. Luximon, A., Luximon, Y., Shoe-last design innovation for better shoe fitting, *Comput Ind*, **2009**, 60, 8, 621-628, ISSN 0166-3615, http://www.sciencedirect.com.
2. Cheng, F.-T., Perng, D.-B., A systematic approach for developing a foot size information system for shoe last design, *Int J Ind Ergonom*, **1999**, 25, 2, 171-185, ISSN 0169-8141, http://www.sciencedirect.com.
3. Wang, C.-S., An analysis and evaluation of fitness for shoe lasts and human feet, *Comput Ind*, **2010**, 61, 6, 532-540, ISSN 0166-3615, http://www.sciencedirect.com.
4. Luximon, A., Zhang, Y., Luximon, Y., Xiao, M., Sizing and grading for wearable products, *Comput Aided Des*, **2012**, 44, 1, 77-84, ISSN 0010-4485, http://www.sciencedirect.com.

5. Costea, M., Drişcu, M, Crispin Dynamics 3D – New solution for shoemakers creating and modification of the shoe last, *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2011**, 11, 2, 109-120, ISSN 1583-4433.
6. Mihai, A., Costea, M. et al, Customized footwear inserts for high arched foot – one case study, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems 2010, ICAMS **2010**, Bucharest.
7. Drişcu, M., Reconstruction and flattening of the surface shoe last, Proceedings of The 14th International Conference, Iaşi&Chişinău ModTech2010, **2010**, Romania, ISSN:2006-391.
8. http://workingperson.me.
9. http://shoes.about.com.
10. Drişcu, M., Harnagea, F., Crispin Dynamics Engineer an Instrument for Making the Footwear Parts, Quality management in higher education, Proceedings of The 5Th International Seminar on the Quality Management in Higher Education, **2008**, Tulcea.
11. *** DELCAM Crispin CAD Suite 3D
12. Drişcu, M., Mihai, A., Footwear design using CRISPIN DYNAMICS CAD SUITE Engineer (in Romanian), Performantica Publishing House, **2008**, Iasi.
13. Drişcu, M., Mihai, A., Approximating the cloud of the shoe last point by a set of developable stripes, TMCR, **2008**, Iasi.

PREPARATION OF A COLORED B-CYCLODEXTRIN FRAGRANCE AGENT FOR LEATHER FINISHING

PREPARAREA UNUI COMPLEX COLORAT DE INCLUZIUNE A PARFUMULUI ÎN B-CICLODEXTRINĂ PENTRU FINISAREA PIEILOR

Xiaoling LIU[1,2], Xiaoyan ZHANG[1], Wuyong CHEN[1,2*], Carmen Cornelia GAIDAU[3], Lucretia MIU[3]

[1]National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, email: LXLing0@163.com

[2]The Key Laboratory of the Education Ministry of Leather Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, email: wuyong.chen@163.com

[3]INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St, sector 3, 031215, Bucharest, Romania, email: carmen_gaidau@hotmail.com

PREPARATION OF A COLORED β-CYCLODEXTRIN FRAGRANCE AGENT FOR LEATHER FINISHING

ABSTRACT. Perfume β-cyclodextrin inclusion (P-β-CD) used for leather finishing has been reported already. However, when P-β-CD was directly applied in finishing of leather, some white point would appear on the leather surface because of the white of inclusion compound, which limited its application ultimately. In order to solve the problem, a colored β-cyclodextrin fragrance agent (C-P-β-CD) was prepared through P-β-CD dyed with a reactive dye. Firstly, the P-β-CD was prepared with rose oil and β-cyclodextrin by a saturated solution stirring method, and then the obtained P-β-CD was reacted with a reactive dye to get a colored inclusion. The optimal dyeing conditions of P-β-CD are as follows: the dosage of NaCl is 40g/L, the dye 3.0%, the Na_2CO_3 15g/L, and the dyeing temperature at 60°C. In addition, the C-P-β-CD was applied in finishing process for fragrant leather and the flavor concentration volatilized from treated leather was evaluated by sensory test. The results demonstrated that the C-P-β-CD could well solve the problem of white spot on the surface of dark color leather with P-β-CD, and the lifetime of leather fragrance was still up to 10 days when the leather with C-P-β-CD was stored under conditions of higher temperature and UV intensity.

KEY WORDS: leather, β-cyclodextrin, dyeing

PREPARAREA UNUI COMPLEX COLORAT DE INCLUZIUNE A PARFUMULUI ÎN β-CICLODEXTRINĂ PENTRU FINISAREA PIEILOR

REZUMAT. Literatura de specialitate relatează incluziunea parfumului în β-ciclodextrină (P-β-CD) pentru utilizare la finisarea pielii. Însă, la aplicarea directă a P-β-CD în finisarea pieilor, pe suprafaţa pielii apar puncte albe din cauza culorii albe a complexului de incluziune, ceea ce limitează aplicarea acesteia în cele din urmă. Pentru a rezolva această problemă, s-a preparat un complex colorat de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină (C-P-β-CD) prin vopsirea complexului P-β-CD cu un colorant reactiv. În primul rând, s-a preparat complexul P-β-CD cu ulei de trandafir şi β-ciclodextrină prin metoda agitării soluţiei saturate, iar apoi complexul P-β-CD rezultat a reacţionat cu un colorant reactiv pentru a obţine o incluziune colorată. Condiţiile optime de vopsire a complexului P-β-CD sunt următoarele: concentraţia NaCl este de 40g/L, a colorantului 3,0%, a Na_2CO_3 15g/L, iar temperatura de vopsire de 60°C. În plus, complexul C-P-β-CD a fost aplicat în procesul de finisare pentru a obţine piele parfumată, iar concentraţia aromei volatilizate din pielea tratată a fost evaluată prin testul senzorial. Rezultatele au demonstrat că C-P-β-CD ar putea rezolva problema petelor albe de pe suprafaţa pielii de culoare închisă cu P-β-CD, iar durata de viaţă a parfumului pielii s-a păstrat până la 10 zile când pielea tratată cu C-P-β-CD a fost depozitată în condiţii de temperatură ridicată şi intensitate UV.

CUVINTE CHEIE: piele, β-ciclodextrină, vopsire

LA PRÉPARATION D'UN COMPLEXE COLORÉ D'INCLUSION DE PARFUM EN β-CYCLODEXTRINE POUR LE FINISSAGE DES CUIRS

RÉSUMÉ. La littérature informe sur l'inclusion de parfum en β-cyclodextrine (P-β-CD) pour l'utilisation dans le finissage des cuirs. Cependant, l'application directe de P-β-CD dans le tannage des cuirs mène à l'apparition de taches blanches sur le cuir due à la couleur blanche du complexe d'inclusion, ce qui limite son application à la fin. Pour résoudre ce problème, on a préparé un complexe coloré d'inclusion de parfum en β-cyclodextrine (C-P-β-CD) par la teinture du complexe P-β-CD avec un colorant réactif. Tout d'abord, on a préparé le complexe P-β-CD avec de l'huile de rose et de β-cyclodextrine par la méthode d'agiter une solution saturée et ensuite le complexe P-β-CD résulté a réagi avec des colorants réactifs pour obtenir une inclusion colorée. Les conditions optimales pour la teinture du complexe P-β-CD sont les suivantes: dose de NaCl est de 40 g/L, le colorant 3,0%, Na_2CO_3, 15 g/L, et la température de teinture de 60°C. En outre, le complexe C-P-β-CD a été appliqué dans le processus de finissage pour obtenir cuir parfumé et la concentration des arômes volatilisés du cuir traité a été évaluée par un test sensoriel. Les résultats ont montré que C-P-β-CD pourrait résoudre le problème des taches blanches sur le cuir traité avec P-β-CD et le parfum du cuir a été maintenu jusqu'à 10 jours lorsque le cuir traité avec C-P-β-CD a été stocké dans des conditions de haute température et de l'intensité de rayons UV.

MOTS-CLÉS: cuir, β-cyclodextrine, teinture

* *Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, email: wuyong.chen@163.com*

INTRODUCTION

Recently, there have been several publications about microcapsule technology in the leather fragrance finishing. In 2002, Bayer Company reported the results about fragrance microcapsule used in leather finishing firstly [1]. Our group prepared a new perfume β-cyclodextrin inclusion (P-β-CD) by a saturated solution stirring method in 2010 [2]. This method can solve the problem of fragrance rapid reducing, however when the P-β-CD was directly applied in leather finishing, some white point appeared on the leather surface due to white color of inclusion material. Thus further application is problematic.

In order to resolve these problems, a colored β-cyclodextrin fragrance (C-P-β-CD) was prepared through P-β-CD dyed with a reactive dye. Firstly, the P-β-CD was prepared with rose oil and β-cyclodextrin by a saturated solution stirring method, and then the obtained P-β-CD was reacted with a reactive coffee dye to get a colored inclusion. The optimal dyeing conditions of P-β-CD were determined by orthogonal experiment. Also, the prepared C-P-β-CD was applied in leather finishing process and the flavor concentration volatilized from treated leather was evaluated by sensory test in the experiment.

EXPERIMENTAL

Materials

The rose oil was purchased from CARBONNEL S.A Company, Spain; the reactive coffee JM-4R dye was bought from Ruihua Chemical Company, Zhenjiang, China; other reagents were purchased from Kelon Chemical Company, Chengdu, China.

Preparation of Perfume β-cyclodextrin Inclusion (P-β-CD)

A β-CD was completely dissolved in water (the ratio of β-CD and water is 1:12) in a round flask to get a

INTRODUCERE

Recent au apărut mai multe publicaţii despre tehnologia de micro-încapsulare aplicată la finisarea cu parfum a pieilor. În 2002, firma Bayer a raportat rezultatele cu privire la micro-încapsularea parfumului utilizată pentru prima dată la finisarea pielii [1]. În anul 2010, grupul nostru a preparat un nou complex de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină (P-β-CD) prin metoda agitării soluţiei saturate [2]. Această metodă poate rezolva problema diminuării rapide a intensităţii parfumului, însă, la aplicarea directă a complexului P-β-CD la finisarea pieilor, pe suprafaţa pielii au apărut pete albe din cauza culorii albe a materialului de incluziune. Astfel, aplicarea acestui complex devine problematică.

Pentru a rezolva aceste probleme, s-a preparat un complex colorat de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină (C-P-β-CD) prin vopsirea complexului P-β-CD cu un colorant reactiv. Mai întâi s-a preparat P-â-CD cu ulei de trandafir şi â-ciclodextrină prin metoda agitării soluţiei saturate, iar apoi complexul P-β-CD obţinut a reacţionat cu un colorant reactiv brun pentru a obţine o incluziune colorată. Condiţiile optime de vopsire a complexului P-β-CD au fost determinate prin intermediul experimentului ortogonal. De asemenea, complexul C-P-β-CD preparat a fost aplicat în procesul de finisare a pielii, iar concentraţia parfumului volatilizat din pielea tratată a fost evaluată prin testul senzorial în cadrul experimentului.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Uleiul de trandafir a fost achiziţionat de la firma CARBONNEL SA, Spania; colorantul reactiv brun JM-4R a fost cumpărat de la Ruihua Chemical Company, Zhenjiang, China; alţi reactivi au fost achiziţionaţi de la Kelon Chemical Company, Chengdu, China.

Prepararea incluziunii de parfum în â-ciclodextrină (P-β-CD)

S-a dizolvat complet β-CD în apă (raportul dintre β-CD şi apă este 1:12) într-un balon rotund pentru a obţine o

saturated solution, and the solution was kept at a constant temperature of 50°C. A rose oil (the mass ratio of rose and β-CD is 1:8) previously diluted using ethanol was dropped into the β-CD saturated solution and stirred for 3 hours to get a perfume β-cyclodextrin inclusion (P-β-CD).

Dyeing of P-β-CD

The reactive coffee JM-4R dye is a vinylsulfone dye, whose general formula is D-$SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$. The van der Waals forces (VDW) and hydrogen bonding between this kind of dye and inclusion compound are weaker, and the affinity of the dye for inclusion compound is lower. To improve the uptake rate of dye, an appropriate amount of promoting agent should be added. And this kind of dye is very stable in acidic and neutral solution, while the dye-fiber bonding would be easily hydrolyzed under alkaline conditions. Due to the fact that the dye should be reacted with inclusion compound in alkaline condition, a specific fixing agent needs to be added to make the dye fix on inclusion compound.

Based on the above discussion, the dyeing processes are as follows. A promoting agent (NaCl) was completely dissolved in the obtained solution of P-β-CD. A reactive coffee JM-4R dye was added and dyed for 30 minutes. A fixing agent (Na_2CO_3) was added and reacted for 1 hour, and then transferred to refrigerator (below 4°C) to store for above 12 hours. After filtrating, the sediment was dried at 40°C in an oven to get a colored β-cyclodextrin fragrance (C-P-β-CD). Dried samples were sealed in plastic bags to protect them against changing under humidity conditions.

In order to optimize the dyeing conditions, a series of orthogonal experiments were designed. The uptake rate of dye was as an index, and the main factors selected were the dosage of NaCl (A), the dosage of dye (B), the dosage of Na_2CO_3 (C) and the dyeing

soluţie saturată, iar soluţia a fost menţinută la o temperatură constantă de 50°C. Uleiul de trandafir (raport masic al uleiului de trandafir şi β-CD este 1:8), diluat anterior utilizând etanol, a fost picurat în soluţia saturată cu β-CD şi s-a agitat timp de 3 ore pentru a obţine un complex de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină (P-β-CD).

Vopsirea complexului P-β-CD

Colorantul reactiv brun JM-4R este un colorant vinil-sulfonic a cărui formulă generală este D-$SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$. Forţele Van der Waals (VDW) şi legăturile de hidrogen între acest tip de colorant şi complexul de incluziune sunt mai slabe, iar afinitatea colorantului pentru complexul de incluziune este mai mică. Pentru a îmbunătăţi gradul de absorbţie a colorantului, este necesară adăugarea unei cantităţi corespunzătoare de auxiliari de vopsire. Acest tip de colorant este foarte stabil în soluţie acidă şi neutră, iar legătura colorant-fibră ar putea fi uşor hidrolizată în mediu alcalin. Întrucât colorantul trebuie să reacţioneze cu complexul de incluziune în condiţii alcaline, este necesară adăugarea unui agent de fixare specific pentru a obţine fixarea colorantului pe complexul de incluziune.

Pe baza discuţiei de mai sus, procesele de vopsire sunt descrise în continuare. S-a dizolvat complet un auxiliar de vopsire (NaCl) în soluţia de P-β-CD obţinută. S-a adăugat un colorant reactiv brun JM-4R şi s-a vopsit timp de 30 de minute. S-a adăugat un agent de fixare (Na_2CO_3) care a reacţionat timp de 1 oră, apoi s-a transferat la frigider (sub 4°C) unde s-a depozitat timp de peste 12 ore. După filtrare, sedimentul s-a uscat într-un cuptor la 40°C pentru a obţine un complex colorat de incluziune a parfumului în β-ciclodextrină (C-P-β-CD). Probele uscate au fost sigilate în pungi de plastic pentru a le proteja împotriva modificării sub influenţa umidităţii.

Pentru a optimiza condiţiile de vopsire, s-a conceput o serie de experimente ortogonale. Gradul de absorbţie a colorantului a constituit indicele, iar principalii factori selectaţi au fost concentraţia de NaCl (A), concentraţia de colorant (B), concentraţia de Na_2CO_3 (C) şi temperatura de vopsire (D). Detaliile cu

temperature (D). Details of four factors in the experiments are described in Table 1.

privire la cei patru factori ai experimentelor sunt descrise în Tabelul 1.

Table 1: Levels and factors of orthogonal experiment L_{16} (4^4)
Tabelul 1: Nivelurile şi factorii experimentului ortogonal L_{16} (4^4)

Factor *Factor* / Level *Nivel*	1	2	3	4
A (g L^{-1})	20	30	40	50
B (%)	1	3	5	7
C (g L^{-1})	5	10	15	20
D (°C)	50	55	60	65

A is the dosage of NaCl, B is the dosage of dye, C is the dosage of Na_2CO_3, D is the dyeing temperature.
A este concentraţia de NaCl, B este concentraţia de colorant, C este concentraţia de Na_2CO_3, D este temperatura de vopsire.

Evaluation of Uptake Rate for Dye

The standard solution of reactive coffee JM-4R dye containing 100 µg mL^{-1} was scanned in the UV-visible spectra (350-700 nm) [3]. The spectrum absorption curves were drawn, and the maximum absorption wavelength (421.3 nm) was determined and used as a standard in determination of the uptake rate of dye.

The dyeing waste (2 ml) was exactly absorbed in 50 ml volumetric flask and water was added to make the volume up to exactly 50 ml. The absorbance (A_x) of dyeing waste and the absorbance (A_0) of blank sample were determined at maximum absorption wavelength, and the uptake rate of dye was calculated using the following formula:

Evaluarea gradului de absorbţie a colorantului

Soluţia standard de colorant reactiv JM-4R brun în concentraţie de 100 µg ml^{-1} a fost scanată în spectrul UV-vizibil (350-700 nm) [3]. S-au trasat curbele de absorbţie ale spectrului şi s-a determinat lungimea de undă de absorbţie maximă (421,3 nm), utilizându-se ca standard pentru determinarea gradului de absorbţie a colorantului.

Soluţia epuizată de colorant (2 ml) a fost transvazată într-un balon cotat de 50 ml şi s-a adăugat apă pentru a aduce volumul exact la 50 ml. Absorbanţa (A_x) soluţiei epuizate de colorant şi absorbanţa probei martor (A_0) s-au determinat la lungimea de undă de absorbţie maximă, iar gradul de absorbţie a colorantului a fost calculat folosind următoarea formulă:

$$\text{uptake rate} \;/\; \textit{gradul de epuizare} = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\% \qquad (1)$$

where A_x is the absorbance of dyeing waste, and A_0 is the absorbance of blank sample.

unde A_x este absorbanţa soluţiei epuizate de colorant, iar A_0 este absorbanţa probei martor.

Application of C-P-β-CD on Leather Finishing

The 8% (w/w) of the C-P-β-CD was mixed with top coating materials and coated on the sofa leather. The coating performance of leather with C-P-β-CD and P-β-CD respectively was evaluated.

Also, the leather samples with C-P-β-CD and rose oil alone were all aged some time in a weathering tester (UV: 0.68W cm^{-2}, 45°C). The flavor concentration volatilized from treated leather was assessed by sensory test every 12 hours. The flavor degree was divided into six levels (see Table 2).

Aplicarea complexului C-P-β-CD la finisarea pielii

Cantitatea de 8% (g/g) din C-P-β-CD a fost amestecată cu materiale de finisare a suprafeţei şi aplicată pe piei pentru tapiţerie canapele. S-a evaluat gradul de acoperire a pielii cu C-P-β-CD, respectiv cu P-β-CD.

De asemenea, probele de piele cu finisate C-P-β-CD şi cu ulei de trandafir au fost supuse îmbătrânirii într-o cameră de climă (UV: 0,68 W cm^{-2}, 45°C). Concentraţia parfumului volatilizat din pielea tratată a fost evaluată prin testul senzorial o dată la 12 ore. Intensitatea parfumului a fost împărţită în şase niveluri de persistenţă (vezi Tabelul 2).

Table 2: Degree of the odor preservation
Tabelul 2: Gradul de persistenţă a parfumului

Level *Nivel*	Fragrance *Parfum*
0	Odorless *Fără parfum*
1	Easy to find (initial concentration) *Uşor de perceput (concentraţie iniţială)*
2	Obvious fragrance (identifiable concentration) *Parfum evident (concentraţie identificabilă)*
3	Easily perceive d *Uşor de perceput*
4	Stronger *Mai puternic*
5	Very strong *Foarte puternic*

RESULTS AND DISCUSSIONS

Dyeing Mechanism of P-β-CD

The hydrophobic perfume was introduced to the β-CD cavity to form inclusion complexes. When the P-β-CD is dyed, the reactive dyes with polar groups are not easily into the cavity in β-CD and bond with the hydroxyls on the lateral of β-CD [4]. Then the P-β-CD was reacted with a reactive dye to get a colored inclusion. All kinds of colored P-β-CD could be prepared with the different colors of reactive dyes and the diagram is shown in Figure 1.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Mecanismul de vopsire a complexului P-β-CD

Parfumul hidrofob a fost introdus în cavitatea formată de β-CD pentru a forma complecşi de incluziune. La vopsirea complexului P-β-CD, coloranţii reactivi cu grupe polare nu pătrund uşor în cavitatea β-CD şi se leagă de grupările hidroxil din regiunea laterală a β-CD [4]. Apoi complexul P-β-CD a reacţionat cu un colorant reactiv pentru a obţine o incluziune colorată. Se pot prepara tot felul de complecşi coloraţi P-β-CD cu coloranţi reactivi de diferite culori; diagrama este prezentată în Figura 1.

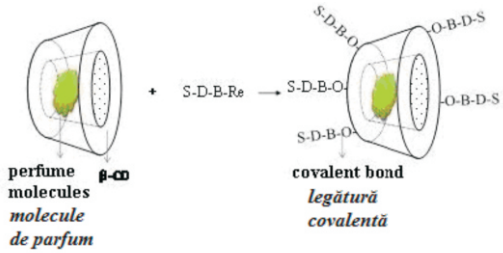


Figure 1. Diagram of the dyeing mechanism for P-β-CD (S-D-B-Re: a chemical structure of reactive dye, S for a water-soluble group, D for a chromophore of dye, B for a joint and Re for an active group)
Figura 1. Diagrama mecanismului de vopsire a P-β-CD (S-D-B-Re: o structură chimică a colorantului reactiv, S pentru o grupare solubilă în apă, D pentru un cromofor al colorantului, B pentru o legătură şi Re pentru o grupă activă)

Optimization of the Dyeing Condition for P-β-CD

The orthogonal experiment results and their range analysis are shown in Table 3, using uptake rate of dye as indexes.

Optimizarea condiţiilor de vopsire a P-β-CD

Rezultatele experimentului ortogonal şi analiza domeniului acestora sunt prezentate în Tabelul 3, folosind gradul de absorbţie a colorantului ca indice.

Table 3: Design of experiments and interpretation of results
Tabelul 3: Designul experimentelor şi interpretarea rezultatelor

Number *Număr*	A	B	C	D	Uptake rate (%) *Gradul de absorbţie (%)*
1	1	1	1	1	10.59
2	1	2	2	2	25.73
3	1	3	3	3	14.04
4	1	4	4	4	0.77
5	2	1	2	3	22.02
6	2	2	1	4	21.57
7	2	3	4	1	3.47
8	2	4	3	2	9.23
9	3	1	3	4	26.00
10	3	2	4	3	29.47
11	3	3	1	2	4.68
12	3	4	2	1	1.3
13	4	1	4	2	19.48
14	4	2	3	1	28.92
15	4	3	2	4	7.1
16	4	4	1	3	1.19
K1	12.78	19.52	9.51	11.07	-
K2	14.07	26.42	14.04	14.78	-
K3	15.36	7.32	19.55	16.68	-
K4	14.17	3.12	13.30	13.86	-
Range *Domeniu*	2.58	23.3	10.04	5.61	-

From the results of Table 3, we can see that the optimal levels of factors A, B, C, D to obtain the highest uptake rate of dye are A3, B2, C3, D3 respectively. So the optimal dyeing conditions of P-β-CD are as follows: the dosage of promoting agent (NaCl) is 40g/L, the dye 3.0%, the fixing agent (Na_2CO_3) 15g/L, and the dyeing temperature at 60°C.

From the range analysis we can see that factor B (dosage of dye), which had the maximum range, had the greatest influence on dyeing of P-β-CD. Similarly, the sequences of the four main factors (according to the contribution to the uptake rate of dye) are B (dosage of dye) > C (dosage of Na_2CO_3) > D (dyeing temperature) > A (dosage of NaCl).

Although the dyeing processes can solve the problem of P-β-CD coloring, the uptake rate of dye was lower because of coagulating of dye and weaker affinity for inclusion compound at low temperature. These problems will need to be resolved in subsequent work.

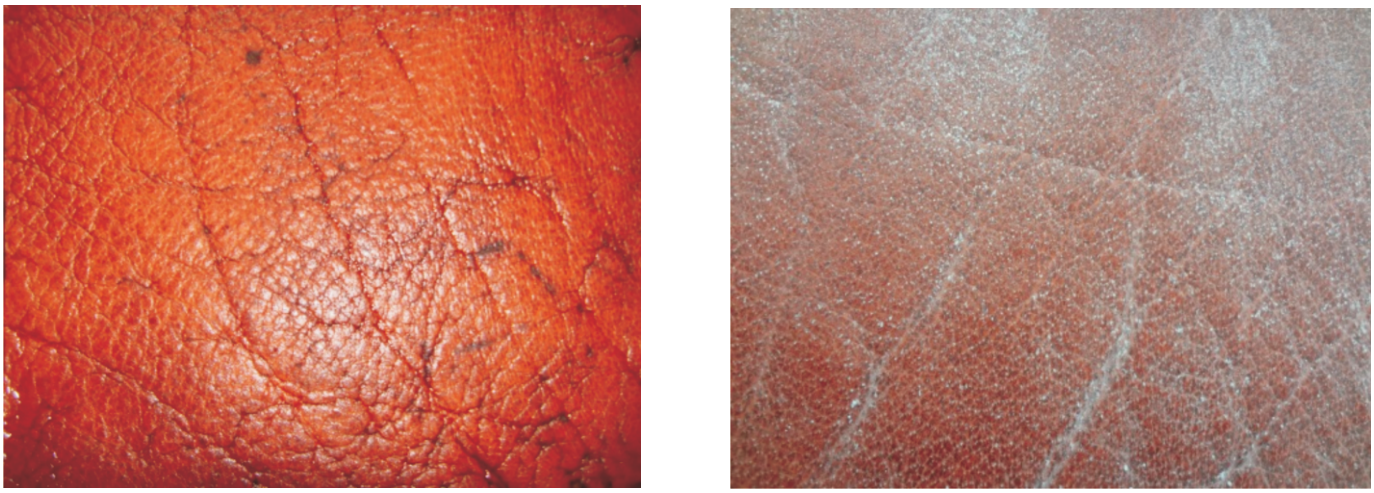
Din rezultatele din Tabelul 3 se poate observa că nivelurile optime ale factorilor A, B, C, D pentru a obţine cea mai mare rată de absorbţie a colorantului sunt A3, B2, C3, respectiv D3. Deci, condiţiile optime de vopsire a complexului P-β-CD sunt următoarele: concentraţia de auxiliar (NaCl) este 40g/l, concentraţia de colorant 3,0%, concentraţia agentului de fixare (Na_2CO_3) 15g/l, iar temperatura de vopsire este de 60°C.

Din analiza domeniului se poate observa că factorul B (concentraţia de colorant), care a avut domeniul maxim, a avut cea mai mare influenţă asupra vopsirii complexului P-β-CD. Similar, secvenţele celor patru factori principali (în funcţie de contribuţia la gradul de absorbţie a colorantului) sunt: B (concentraţia de colorant) > C (concentraţia de Na_2CO_3) > D (temperatura de vopsire) > A (concentraţia de NaCl).

Cu toate că procesele de vopsire pot rezolva problema colorării complexului P-β-CD, gradul de absorbţie a colorantului a fost mai mică din cauza coagulării colorantului şi afinităţii slabe pentru complexul de incluziune la temperatură scăzută. Aceste probleme vor fi rezolvate în activităţile de cercetare ulterioare.

Effect of C-P-β-CD on the Surface of Coated Leather

Influenţa C-P-β-CD asupra suprafeţei pielii finisate



a b

Figure 2. The effect of C-P-β-CD and P-β-CD on the surface of coated leather (a: C-P-β-CD, b: P-β-CD)
Figura 2. Influenţa complecşilor C-P-β-CD şi P-β-CD asupra suprafeţei pielii finisate (a: C-P-β-CD, b: P-β-CD)

The coating performance of leather with C-P-β-CD and P-β-CD is shown in Figure 2. Some white point appeared on the leather surface with P-β-CD, which has a greater influence on colored leather (Figure 1b). While the coating uniformity of leather with C-P-β-CD was much better (Figure 1a), showing that the C-P-β-CD could well solve the problem of white spot on the surface of dark color leather.

Effect of UV Aging on Odor Retention of Fragrance Leather

To evaluate the effect of C-P-β-CD on odor retention of leather, the odor retention of fragrance leather with C-P-β-CD and rose oil respectively were assessed by sensory test in different aging times (Figure 3).

Figure 3 shows that the lifetime of leather fragrance was only one day when the leather with rose oil was stored in the condition of higher temperature as well as UV intensity. But for the leather with C-P-β-CD, the lifetime of leather fragrance was still up to 10 days. So the odor retention of leather with C-P-β-CD is significantly better than that of rose oil alone, which indicates that C-P-β-CD is a material that can control the flavor release and make the odor reservation time longer. So we might speculate that the lifetime of leather fragrance could be as long as some years when the leather with C-P-β-CD is stored under natural conditions.

Also, Figure 3 shows that the rank of flavor concentration volatilized from treated leather was reduced as the aging time increasing, because the fixation of coating film to C-P-β-CD would be reduced and the embedding capacity of β-cyclodextrin to perfume could be affected in the condition of high UV intensity.

Gradul de acoperire a pielii cu C-P-β-CD şi P-β-CD este prezentată în Figura 2. Au apărut câteva pete albe pe suprafaţa pielii tratate cu P-β-CD, care sunt mult mai vizibile pe pielea colorată (Figura 1b). Uniformitatea acoperirii pielii cu C-P-β-CD a fost mult mai bună (Figura 1a), arătând că C-P-β-CD ar putea rezolva problema petelor albe pe suprafaţa pielii de culoare închisă.

Influenţa îmbătrânirii UV asupra persistenţei parfumului pielii

Pentru a evalua influenţa complexului C-P-β-CD asupra persistenţei mirosului pielii, s-au evaluat persistenţa mirosului pielii cu C-P-β-CD, respectiv cu ulei de trandafir prin testul senzorial, la intervale diferite de îmbătrânire (Figura 3).

Figura 3 arată că, la depozitarea pielii tratate cu ulei de trandafir în condiţii de temperatură mai ridicată, precum şi de intensitate UV, durata de viaţă a parfumului pielii a fost de doar o zi. Însă, la pielea tratată cu C-P-β-CD, durata de viaţă a parfumului pielii a fost de până la 10 zile. Deci persistenţa mirosului pielii tratate cu C-P-β-CD este semnificativ mai bună decât cea a pielii tratate doar cu ulei de trandafir, ceea ce indică faptul că C-P-β-CD este un material care poate controla eliberarea parfumului şi poate menţine mirosul un timp mai îndelungat. Deci, am putea presupune că parfumul pielii s-ar putea păstra câţiva ani, dacă pielea tratată cu C-P-β-CD este depozitată în condiţii naturale.

De asemenea, Figura 3 arată că gradul de concentrare a parfumului volatilizat din pielea tratată s-a redus odată cu creşterea timpului de îmbătrânire, din cauza reducerii fixării C-P-β-CD în pelicula de acoperire şi a afectării capacităţii de încorporare a parfumului în β-ciclodextrină în condiţii de intensitate UV ridicată.

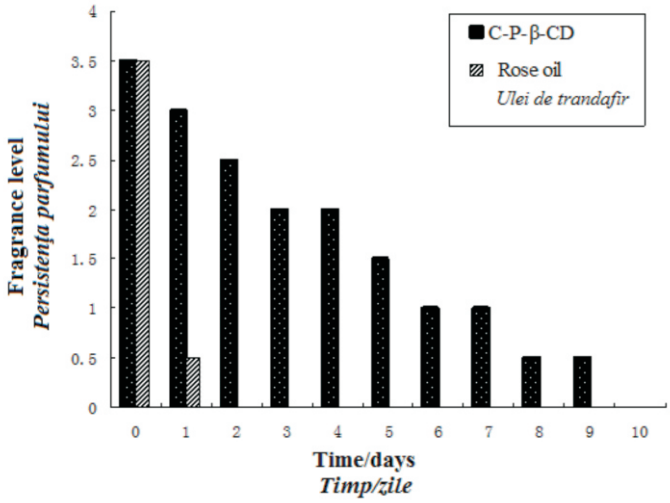


Figure 3. The effect of UV aging on odor retention of fragrance leather
Figura 3. Influenţa îmbătrânirii UV asupra persistenţei parfumului pielii

CONCLUSIONS

This study presented a way to prepare a colored fragrant inclusion. The prepared C-P-β-CD could well solve the problem of white spot of P-β-CD in a colored leather finishing. Also, the lifetime of the leather fragrance was still up to 10 days when leather with C-P-β-CD stored under conditions of higher temperature and UV intensity. These results indicate the prepared C-P-β-CD could be used in colored leather with odor preservation time longer.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Ministry of Science and Technology of China for financial support of the cooperation project (No.2009DFA42850 and No. 40-3).

CONCLUZII

Acest studiu a prezentat o modalitate de a prepara un complex colorat de incluziune a parfumului. Complexul C-P-β-CD preparat ar putea rezolva problema apariţiei petelor albe la finisarea pielii datorită P-β-CD. De asemenea, durata de viaţă a parfumului pielii a fost de până la 10 zile în cazul în care pielea tratată cu C-P-β-CD a fost depozitată în condiţii de temperaturi ridicate şi expunere la UV. Aceste rezultate indică faptul că C-P-β-CD astfel preparat ar putea fi utilizat la pielea vopsită, cu prelungirea timpului de persistenţă a parfumului.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei din China pentru susţinerea financiară a acestui proiect de cooperare (nr. 2009DFA42850 şi nr. 40-3).

REFERENCES

1. Martin, K., Jurgen, W., Friedrich, K. et al., “Leather finished with scent-containing microcapsules”, US: 2006216509, **2006**-09-28.
2. Zhang, X.Y., Chen, W.Y., Liu, X.L. et al., “Preparation of β-cyclodextrin/Jasmine Oil Inclusion Compounds for Durable Fragrant Leather”, *Leather and Footwear*, **2010**, 39, 11, 11-14.

3. Hu, L.L., Jiang, Y.F., Zhou, M., "Alkaline dyeing of disperse dyes for PTT fabrics", *Printing and dyeing*, **2009**, 20, 19-22.
4. Tong, L.H., "Cyclodextrins chemical-basic application", Science Press, **2001**, 10-60.

STABILOMETRIC ASSESSMENT: IMPLICATIONS FOR THE PRESCRIPTION OF MEDICAL DEVICES

EVALUAREA STABILOMETRICĂ: IMPLICAŢII ÎN PRESCRIEREA DISPOZITIVELOR MEDICALE

Gabriel STAN[1*], Daniel PETCU[2], Gheorghe BERIJAN[2]

[1]Elias Emergency University Hospital, Department of Orthopedics-Traumatology, 17 Marasti Blvd., Bucharest, email: gabisus2000@yahoo.com

[2]National Research and Development Institute for Textiles and Leather - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

STABILOMETRIC ASSESSMENT: IMPLICATIONS FOR THE PRESCRIPTION OF MEDICAL DEVICES

ABSTRACT. The medical literature defines posture by positioning and orientation of body segments relative to the direction of the gravitational field. Balance encompasses all static and dynamic actions performed by the body as a result of the interaction between postural control mechanisms in order to avoid falling. Maintaining a normal posture is a prerequisite for minimizing internal stress manifested in tissues. Stabilometry studies evolution, under static conditions, of the center of pressure, defined as the origin of the reaction force vector in relation to the support surface. The aging process or diseases such as diabetes, rheumatoid arthritis or pathomechanics, affecting posture by increasing instability and the risk of falls. There is medical evidence that demonstrates the positive effect of medical devices (orthopedic shoes or orthoses) on posture. An important role in prescribing and assessing the influence of medical devices on posture is that of stabilometry, namely assessing posture under static conditions. The article proposes to assess the main stabilometric parameters determined using AccuGait-AMTI force platform and to correlate them with technical characteristics of medical devices.

KEY WORDS: stabilometry, posture, medical device

EVALUAREA STABILOMETRICĂ: IMPLICAŢII ÎN PRESCRIEREA DISPOZITIVELOR MEDICALE

REZUMAT. Literatura medicală defineşte postura prin poziţionarea şi orientarea segmentelor corporale în raport cu direcţia câmpului gravitaţional. Echilibrul reprezintă totalitatea acţiunilor statice şi dinamice efectuate de corp ca urmare a interacţiunii dintre mecanismele de control postural, cu scopul evitării căderii. Menţinerea unei posturi normale este o condiţie esenţială pentru reducerea la minimum a tensiunilor interne manifestate în ţesuturi. Stabilometria studiază evoluţia în statică a centrului de presiune, definit ca originea vectorului forţei de reacţiune în raport cu baza de susţinere. Procesul de îmbătrânire sau prezenţa unor afecţiuni precum diabetul, artrita reumatoidă sau patologii de natură mecanică au ca rezultat influenţarea posturii prin creşterea instabilităţii şi a riscului de cădere. Există dovezi medicale care demonstrează efectul pozitiv al dispozitivelor medicale (încălţăminte ortopedică sau orteze) asupra posturii. În prescrierea şi evaluarea influenţei dispozitivelor medicale asupra posturii, un rol important îl ocupă stabilometria, respectiv evaluarea posturii în condiţii statice. Articolul îşi propune evaluarea principalilor parametri stabilometrici determinaţi cu ajutorul platformei de forţă AccuGait-AMTI şi corelarea acestora cu caracteristicile tehnice ale dispozitivelor medicale.

CUVINTE CHEIE: stabilometrie, postură, dispozitiv medical

ÉVALUATION STABILOMÉTRIQUE: LES IMPLICATIONS POUR LA PRESCRIPTION DE DISPOSITIFS MÉDICAUX

RÉSUMÉ. La littérature médicale définit la posture par le positionnement et l'orientation des segments de corps par rapport à la direction du champ de gravitation. L'équilibre représente toutes les actions statiques et dynamiques exercées par le corps à la suite de l'interaction entre les mécanismes de contrôle de posture afin d'éviter les chutes. Le maintien d'une position normale est une condition préalable à la réduction du stress interne qui se manifeste dans les tissus. La stabilometrie étudie l'évolution, dans des conditions statiques, du centre de pression, défini comme l'origine du vecteur de force de réaction par rapport au support. Le processus de vieillissement ou la présence de maladies telles que le diabète, la polyarthrite rhumatoïde ou pathologies de nature mécanique influencent la posture en augmentant l'instabilité et le risque de chutes. Il y a des preuves médicales qui démontrent l'effet positif des dispositifs médicaux (chaussures orthopédiques ou orthèses) sur la posture. Un rôle important dans la prescription et l'évaluation de l'influence des dispositifs médicaux sur la posture est celui de la stabilometrie, c'est-à-dire l'évaluation de la posture dans des conditions statiques. L'article propose l'évaluation des principaux paramètres stabilometriques déterminés par la plate-forme de force AccuGait-AMTI et leur corrélation avec les caractéristiques techniques des dispositifs médicaux.

MOTS CLÉS: stabilométrie, posture, dispositif médical

**Correspondence to: Gabriel STAN, Elias Emergency University Hospital, Department of Orthopedics-Traumatology, 17 Marasti Blvd., Bucharest, email: gabisus2000@yahoo.com*

INTRODUCTION

Posture is defined as the position and orientation of body segments relative to the direction of the gravitational field. Balance encompasses all static and dynamic actions performed by the body as a result of the interaction between control mechanisms of the central nervous system and the musculoskeletal system in order to avoid falls by maintaining the center of gravity within the limits of the support surface. There is medical evidence that demonstrates the positive effect of medical devices (medical footwear or orthoses) on posture. An important role in prescribing and assessing the influence of medical devices on posture is that of stabilometry, namely assessing posture under static conditions.

Shoes can be used in two opposite directions in relation to maintaining balance, namely:

- improving balance by increasing stability in order to decrease the risk of falls and their negative consequences on health. This direction is found especially in the situation of the elderly or those suffering from conditions such as diabetes, ostheoarthritis, neuromuscular disorders, orthopedic disorders etc.;

- improving balance by creating instability in order to exercise certain categories of muscles with an active role in increasing stability. This is the case of rocker soles, highlighting the MBT shoes solution whose design principle consists in exercising muscles less used due to modern walking conditions (especially walking on hard surfaces). Muscles are exercised by creating instability in the contact phase of gait, and the technical solution adopted for the construction of the sole is to use a combination of two materials with different hardness values, the heel being made of a lower hardness material [1]. Changing muscle activity by manipulating the trajectory of the center of pressure (COP) is another objective [2] with potential implications for improved stability. In this case the shoes working as a medical device, part of the recovery program for conditions such as patellofemoral pain syndrome or knee osteoarthritis. Sensor-motor exercises, as part of a recovery program, resort to a wide range of devices such as wobble boards, rocker soles or balance training shoes [3].

INTRODUCERE

Postura este definită prin poziţionarea şi orientarea segmentelor corporale în raport cu direcţia câmpului gravitaţional. Echilibrul reprezintă totalitatea acţiunilor statice şi dinamice efectuate de corp ca urmare a interacţiunii dintre mecanismele de control ale sistemului nervos central şi ale sistemului osteo-musculo-ligamentar, cu scopul evitării căderii prin menţinerea centrului de greutate în limitele bazei de sprijin. Există dovezi medicale care demonstrează efectul pozitiv al dispozitivelor medicale (încălţăminte sau orteze pentru picior) asupra posturii. În proiectarea şi evaluarea influenţei dispozitivelor medicale asupra posturii un rol important îl ocupă stabilometria, respectiv evaluarea posturii în condiţii statice.

Încălţămintea poate fi utilizată în două direcţii opuse în relaţie cu menţinerea echilibrului, şi anume:

- îmbunătăţirea echilibrului prin creşterea stabilităţii cu scopul scăderii riscului de cădere şi a consecinţelor negative pe care acestea le au asupra sănătăţii. Această direcţie este întâlnită în special în situaţia persoanelor în vârstă sau a acelora suferind de afecţiuni precum diabet, osteoartrită, afecţiuni neuromusculare, ortopedice etc.;

- îmbunătăţirea echilibrului prin crearea unei stări de instabilitate cu scopul antrenării anumitor categorii de muşchi având un rol activ în creşterea stabilităţii. Este cazul încălţămintei cu talpă balansoar unde putem evidenţia soluţia MBT al cărei principiu de proiectare constă în antrenarea muşchilor mai puţin utilizaţi datorită condiţiilor moderne de deplasare (în special mersul pe suprafeţe dure). Antrenarea musculaturii se realizează prin crearea unei stări de instabilitate în faza de contact a mersului, soluţia tehnică adoptată pentru construcţia tălpii fiind aceea a utilizării unei combinaţii de două materiale cu duritătţi diferite, tocul fiind realizat din materialul cu duritate mai mică [1]. Modificarea activităţii musculare prin manipularea traiectoriei centrului de presiune (COP) reprezintă un alt obiectiv [2] cu potenţiale implicaţii în îmbunătăţirea stabilităţii. În acest caz încălţămintea funcţionează ca un dispozitiv medical, parte integrantă a programului de recuperare al unor afecţiuni precum sindromul dureros femuro-patelar sau osteoartrită genunchiului. Exerciţiile senzori-motorii, ca parte integrantă a unui program de recuperare, fac apel la o gamă largă de dispozitive precum discurile instabile (wobble board), tălpile balansoar, sau încălţămintea

Patients suffering from knee osteoarthritis present changes in proprioception and a reduction of mechanoreceptors surrounding ligaments [4]. The ability to control posture in these patients will also be affected by low muscle strength, especially the quadriceps, and pain. Total knee arthroplasty is a surgery commonly practiced in elderly patients with decreased mobility due to pain and muscle atrophy. These are sources of imbalance and lead to the inability to safely conduct normal activities.

The force platform is an indispensable tool for a complex posturographic assessment. Establishing an experimental protocol requires a good knowledge of both the postural parameters provided by the force platform and the correlations between these parameters and objectives established for the medical device. In this paper, the main objective considered was to evaluate postoperative stability after total knee arthroplasty surgery. Parameters correlated to maintaining balance and inferred from the trajectory of the center of pressure (COP) are sensitive enough to detect postural changes due to changing technical characteristics of medical devices [5].

The medical literature shows a number of correlations between parameters characterizing posture and their significance in terms of the activity that the body must perform to maintain or restore balance. Table 1 shows the significance of the stabilometric parameters - frequently cited in the literature and which can be measured using the force platform.

pentru antrenarea echilibrului [3].

Pacienţii suferinzi de gonartroză prezintă modificări ale propriocepţiei şi o diminuare a mecanoreceptorilor din jurul ligamentelor [4]. Abilitatea de control a posturii la aceşti pacienţi va fi afectată şi datorită forţei musculare scăzute, în special a cvadricepsului, şi a durerii. Artroplastia totală de genunchi este o intervenţie ce se practică de obicei la pacienţi vârstnici cu mobilitate scăzută datorită durerii şi cu atrofii musculare. Acestea sunt cauze ale dezechilibrului şi duc la imposibilitatea de desfăşurare în condiţii de siguranţă a activităţilor obişnuite.

Platforma de forţă reprezintă un instrument indispensabil pentru o evaluare posturografică complexă. Stabilirea unui protocol de experimentare presupune o bună cunoaştere atât a parametrilor posturali ce pot fi furnizaţi de platforma de forţă, cât şi a corelaţiilor dintre aceşti parametri şi obiectivele stabilite pentru dispozitivul medical. În prezenta lucrare, obiectivul principal luat în considerare a fost evaluarea stabilităţii postoperatorie după o operaţie de artroplastie a genunchiului. Parametrii care sunt corelaţi cu menţinerea echilibrului şi sunt deduşi pe baza traiectoriei centrului de presiune (COP) sunt suficient de sensibili în detectarea modificărilor posturale datorate modificării caracteristicilor tehnice ale dispozitivelor medicale [5].

Literatura medicală prezintă o serie de corelaţii între parametrii ce caracterizează postura şi semnificaţia acestora din punctul de vedere al activităţii pe care organismul uman trebuie să o desfăşoare pentru menţinerea sau redobândirea echilibrului. În Tabelul 1 se prezintă semnificaţia unor parametri stabilometrici – frecvent citaţi de literatura de specialitate şi măsurabili cu ajutorul platformei de forţă.

Table 1: Correlations between stabilometric parameters and their significance
Tabelul 1: Corelaţii între parametrii stabilometrici şi semnificaţia acestora

Parameter *Parametru*	Definition *Definiţie*	Significance *Semnificaţie*
Protocol: Narrow vs. Wide base *Protocol: baza apropiată vs. baza depărtată*	- Narrow base: heels and first metatarsophalangeal joints touch - Wide base: distance = 17 cm, angle = 14° *- Baza apropiată: călcâiele şi art. MF I se ating* *- Baza depărtată: distanţa = 17 cm, unghiul format = 14°*	Balance tests in narrow base position can distinguish between older persons who have had more falls than those who have not fallen. In general, there is an increase in center of pressure displacement for the first group, especially in the medio-lateral direction [6]. *Testele de echilibru cu baza apropiată pot distinge între persoanele vârstnice care au înregistrat mai multe căderi faţă de cele vârstnice care nu au căzut. În general, în cazul primei categorii se înregistrează o creştere a deplasării centrului de presiune, în special în direcţia medio-laterală [6].*

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Parameter *Parametru*	Definition *Definiţie*	Significance *Semnificaţie*
Fx vs. Time, Fy vs. Time, Fz vs. Time *Fx vs. Timp,* *Fy vs. Timp,* *Fz vs. Timp*	Graphs reaction force components Fx, Fy, Fz versus time *Graficele componentelor forţei de reacţiune Fx, Fy, Fz în funcţie de timp*	Variability of ground reaction force components in certain time intervals corresponding to the test period characterize the posture adjustment process due to balance of weight from one foot to the other. Variability is analyzed by standard deviation for 5 time intervals corresponding to the test period. This variability characterizes postural changes that occur to restore static balance, changes resulting from the transfer of weight [7]. *Variabilitatea componentelor forţei de reacţiune din anumite intervale de timp corespunzătoare perioadei de testare caracterizează procesul de ajustare a posturii datorat balansului greutăţii de pe un picior pe celălalt. Variabilitatea este analizată prin intermediul deviaţiei standard pentru 5 intervale de timp corespunzătoare perioadei de probă. Această variabilitate caracterizează modificările posturale ce au loc pentru refacerea echilibrului static, modificări rezultate din transferul greutăţii [7].*
FFT-COPX	FFT-COPX is the graph of Fourier transform of the x coordinate of the center of pressure trajectory. *FFT-COPX reprezintă graficul transformatei Fourier a coordonatei x a traiectoriei centrului de presiune.*	Fourier transform of a signal is the decomposition of the signal into a sum of sine and cosine functions characterized by different amplitudes and frequencies. This process is also known as spectral analysis. The predominant frequency or maximum frequency corresponds to the component with the maximum amplitude of the entire spectrum. The band with 80% of the power spectrum best characterizes postural control system changes [8]. *Transformata Fourier a unui semnal reprezintă descompunerea acestui semnal într-o sumă de funcţii sinus şi cosinus caracterizate prin diferite amplitudini şi frecvenţe. Acest proces mai este cunoscut sub denumirea de analiză spectrală. Frecvenţa predominantă sau frecvenţa maximă corespunde componentei cu amplitudine maximă din întregul spectru. Banda de frecvenţe având 80% din spectrul de putere caracterizează cel mai bine modificările sistemului de control postural [8].*
The maximum speed of the center of pressure *Viteza maximă a centrului de presiune*	It respresents the maximum value of the speed of the center of pressure *Reprezintă valoarea maximă a vitezei centrului de presiune*	It is a good indicator of the effort required to maintain stability [10]. *Reprezintă un bun indicator al necesarului de efort cerut de menţinerea stabilităţii [10].*
Average speed (cm/s) *Viteza medie (cm/s)*	The ratio of the sway length and time of measurement *Reprezintă raportul dintre lungimea traiectoriei centrului de presiune şi timpul de măsurare*	The average speed of the center of pressure is a major determinant for balance maintaining, representing a parameter sensitive to the central nervous system activities performed to maintain posture. In the case of imbalances, intensified re-balancing efforts are reflected by a high average speed needed to restore posture [9]. Also, this parameter characterizes the overall postural performance, being associated with risk of falls [10]. It is influenced by age, presence or absence of visual information or the type of footwear worn. *Viteza medie a centrului de presiune este un determinant major al activităţii de menţinere a echilibrului, reprezentând un parametru sensibil la activităţile sistemului nervos central efectuate pentru menţinerea posturii. În cazul unor dezechilibre, eforturile de re-echilibrare mai intense sunt reflectate printr-o viteză medie ridicată necesară pentru restabilirea posturii [9]. De asemenea, acest parametru este un parametru care caracterizează performanţa posturală generală, fiind asociat cu riscul de cădere [10]. Este influenţat de vârstă, prezenţa sau absenţa informaţiilor vizuale sau tipul de încălţăminte purtat.*

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Parameter *Parametru*	Definition *Definiţie*	Significance *Semnificaţie*
Sway length *Lungimea traiectoriei Centrului de presiune (COP)*	It represents the total distance covered by the COP during the test period *Reprezintă distanţa totală parcursă de COP în timpul perioadei de testare*	For subjects with neurological conditions, medical literature shows a correlation between sway speed (which is correlated with the sway length) and sway area with different physiological processes involved in balance control. Thus, patients having vestibular system-related conditions respond by a greater sway area than normal patients, while patients with proprioceptive conditions show a higher sway length than normal subjects [11]. *În cazul unor subiecţi cu afecţiuni neurologice, literatura medicală demonstrează existenţa unei corelaţii între viteza de balans (care este corelată cu lungimea traiectoriei) şi aria de balans cu procese fiziologice diferite implicate în controlul echilibrului.* *Astfel, pacienţii având în principal afecţiuni la nivelul sistemului vestibular răspund printr-o arie de balans mai mare decât cei normali, în timp ce pacienţii cu afecţiuni proprioceptive demonstrează o mai mare lungime a traiectoriei COP decât subiecţii normali [11].*
Sway area *Aria de balans*	It is the surface area that encloses the sway length in both x, y directions *Reprezintă aria suprafeţei care încadrează traiectoria centrului de presiune în ambele direcţii x, y*	
Medio-lateral or antero-posterior displacement *Deplasarea medio-laterală sau anteroposterioară*	Measures the amplitude of COP movements in medio-lateral (ML Sway) or anterior-posterior (AP Sway) direction *Măsoară amplitudinea mişcărilor COP în direcţiile medio-laterală (ML Sway) sau antero-posterioară (AP Sway)*	- it is correlated with the effectiveness of postural control, - it provides an image of the neuromuscular response to postural imbalances, - it is an indicator of the risk of falling [13]. *- este corelată cu eficacitatea sistemului de control postural,* *- reprezintă o imagine a răspunsului neuromuscular la dezechilibrele posturale,* *- este un indicator al riscului de cădere [13].*
Romberg quotient, QR *QR, Coeficientul Romberg*	QR = 100 · Pec/Peo	- it is expressed by the ratio of the considered parameter, P, measured with eyes closed (ec = eyes closed) and the same parameter measured with eyes open (eo = eyes opened) - it is the most widely used index for assessing the influence of the visual system in the study of postural performance. Measurements are performed in the order: eyes opened - eyes closed. *- este exprimat prin raportul dintre valoarea parametrului considerat, P, măsurat cu ochii închişi (ec = eyes closed) şi valoarea aceluiaşi parametru măsurat cu ochii deschişi (eo = eyes opened),* *- reprezintă cel mai utilizat index pentru evaluarea influenţei sistemului vizual în studiul performanţei posturale. Măsurătorile sunt efectuate în ordinea: ochi deschişi – ochi închişi.*
Time-to-boundary (TTB) *Timpul până la depăşirea marginii bazei de sprijin (TTB)*	It estimates the time for the center of pressure to reach the edge of the support area at a speed equal to the existing speed at a given moment *Estimează timpul în care centrul de presiune va atinge marginea bazei de sprijin la o viteză egală cu viteza existentă la momentul dat*	Decreased TTB values and variability reflect a low postural control. This parameter was found to be more sensitive in detecting low postural control associated with wearing different types of shoes, having as distinctive elements insoles with textured surfaces or heels with different volumes. Thus insoles with textured surfaces produced a significant decrease in the value and variability of TTB in the medio-lateral direction [14]. *Valorile şi variabilitatea scăzute ale TTB reflectă un control postural scăzut. Acest parametru s-a dovedit a fi mai sensibil în detectarea unui control postural scăzut asociat cu purtarea unor tipuri diferite de încălţăminte, având ca elemente distinctive branţuri cu suprafeţe cu texturi diferite sau tocuri de volume diferite. Astfel branţurile cu suprafeţe texturate au produs o scădere semnificativă a valorii şi variabilităţii TTB în direcţia medio-laterală [14].*

There are many attempts to standardize stabilometric testing procedures. The process turns out to be difficult if we consider, for example, only the position of the feet. Thus, for the wide base position, the distance between the heels ranges between 2 and 17 cm depending on various anthropometric parameters, while the angle variation between the medial sides of the feet ranges between 14 and 30° [7, 12, 15, 16].

Există numeroase încercări de standardizare ale procedurilor de testare stabilometrică. Procesul se dovedeşte a fi unul dificil dacă luăm în considerare, spre exemplu, numai poziţia picioarelor. Astfel, pentru baza depărtată întâlnim valori ale distanţei dintre călcâie între 2 şi 17 cm în funcţie de diverşi parametri antropometrici, în timp ce unghiul dintre laturile mediale ale picioarelor domeniul de variaţie este cuprins între 14-30° [7, 12, 15, 16].

EXPERIMENTAL. STABILOMETRIC ASSESSMENT

In this preliminary set of measurements two subjects were selected, whose data are presented in Table 2. These measurements were performed in a lengthy evaluation of the use of force platform in order to make the results of total knee arthroplasty surgery objective.

PARTEA EXPERIMENTALĂ. EVALUARE STABILOMETRICĂ

În cadrul acestui set preliminar de măsurători au fost selectaţi doi subiecţi ale căror date sunt prezentate în Tabelul 2. Aceste măsurători au fost efectuate în cadrul unei evaluări de lungă durată a utilizării platformei de forţă pentru obiectivizarea rezultatelor unei intervenţii chirurgicale de artroplastie a genunchiului.

Table 2: Characteristics of subjects
Tabelul 2: Caracteristicile subiecţilor

Subject *Subiect*	Age *Vârstă*	Gender *Sex*	Height, meters *Înălţime, metri*	Preoperative weight, N *Greutatea preoperator, N*	BMI *IMC*	Foot morphology *Morfologie picior*
Subject no. 1, S1 *Subiectul nr. 1, S1*	65	female *feminin*	1.65	744.1	27.9	Flat foot, unilateral HAV *Picior plat, HAV unilateral*
Subject no. 2, S2 *Subiectul nr. 2, S2*	55	female *feminin*	1.63	547.6	21.0	Apparently normal foot *Picior aparent normal*

The established protocol for performing measurements was the following:

– Bilateral orthostatic position, without shoes, on the AccuGait-AMTI force platform:

- conditions: eyes closed (EC) and eyes open (EO). Order of measurements was: eyes open (3 tests) followed by eyes closed (3 tests);
- recording time = 30 s.;
- number of tests = 3 for each condition;
- feet position = narrow base;
- arm position = normal, arms at the sides. The subject is focusing towards an achromatic circle with a diameter of 5 cm, placed at eye level at a distance of 1 meter from the subject;

Protocolul stabilit pentru efectuarea măsurătorilor a fost următorul:

– Poziţie ortostatică bilaterală, fără încălţăminte pe platforma de forţă AccuGait-AMTI:

- condiţii: ochi închişi (EC) şi ochi deschişi (EO). Ordinea de efectuare a măsurătorilor a fost: ochi deschişi (3 probe) urmată de ochi închişi (3 probe);
- timp de înregistrare= 30 s.;
- numărul de probe = 3 pentru fiecare condiţie;
- poziţia picioarelor = baza apropiată;
- poziţia braţelor = normală, pe lângă corp. Privirea îndreptată către un cerc acromatic cu diametrul de 5 cm, plasat la nivelul ochilor, la o distanţă de 1 metru de subiect;

- recording frequency = 100 Hz;
- signal filtering frequency = 5 Hz;
- 3 measurement sessions were conducted: preoperative (Pre), postoperative (Pos - after about 1 week) and after a recovery period (Rec - about 1 month).

Subjects were explained the experimental conditions in detail and signed the informed consent form. Enough time to practice measuring conditions and enough time for rest after each test were allowed. During tests with eyes closed, a person was present next to the subject so as to avoid any events generated by a potential imbalance and fall. During the three sessions of measurements no incident posing a potential risk to subjects falling was recorded.

- frecvenţa de înregistrare = 100 Hz;
- frecvenţa de filtrare a semnalului = 5 Hz;
- au fost efectuate 3 sesiuni de măsurători: preoperator (Pre), postoperator (Pos - după aproximativ 1 săptămână) şi după o perioadă de recuperare (Rec - de aproximativ 1 lună).

Subiecţilor li s-au explicat în detaliu condiţiile experimentale şi au semnat Fişa de consimţământ informat. A fost acordat un timp suficient de practică a condiţiilor de măsurare şi după fiecare probă, suficient timp pentru odihnă. În timpul probelor cu ochii închişi a fost asigurată prezenţa unei persoane lângă subiect, astfel încât să fie evitate orice evenimente generate de o potenţială dezechilibrare şi cădere. În timpul celor 3 sesiuni de măsurători nu a fost înregistrat niciun incident care să reprezinte un potenţial risc de cădere pentru subiecţi.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The results are presented in Tables 3, 4 and 5 and in Figures 1 and 2. For the "eyes open" condition, data for subject no. 1 indicate an increase in stability after the recovery period, demonstrated by the lower values recorded for all selected parameters compared to session no. 1 -"preoperative". The medio-lateral displacement shows a decrease of 32.02%, the anterior-posterior of 33.05%, while the ellipse area comprising 95% of the data (Figure 2) recorded a decrease of 126.29% (Table 5, Figure 2).

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele obţinute sunt prezentate în Tabelele 3, 4 şi 5 şi Figurile 1 şi 2. Din punctul de vedere al condiţiei „ochii deschişi”, datele pentru subiectul nr. 1 indică o creştere a stabilităţii după perioada de recuperare, demonstrată de valorile mai scăzute înregistrate pentru toţi parametrii selectaţi comparativ cu sesiunea nr. 1 = „preoperator”. Astfel, deplasarea medio-laterală prezintă o scădere cu 32.02%, cea antero-posterioara de 33.05%, în timp ce aria elipsei cuprinzând 95% dintre date (Figura 2) a înregistrat o diminuare cu 126.29% (Tabelul 5, Figura 2).

Table 3: Variables selected for analysis for the 3 work sessions: preoperative, postoperative and recovery. Average, standard deviation and coefficient of variation - subject no. 1

Tabelul 3: Variabilele selectate pentru analiză pentru cele 3 sesiuni de lucru: preoperator, postoperator şi recuperare. Media, deviaţia standard şi coeficientul de variaţie - subiectul nr. 1

		PREoperator				POSToperator				Recuperare			
		X=ML	Y=AP			X=ML	Y=AP			X=ML	Y=AP		
SUBIECTUL NR.1		ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95	ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95	ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95
Condition	Trial	cm	cm	cm/sec	cm sq	cm	cm	cm/sec	cm sq	cm	cm	cm/sec	cm sq
	1	5.31	2.98	3.05	12.83	2.72	2.58	1.80	4.99	2.48	2.18	2.72	3.38
EOCB	2	3.28	3.04	2.72	8.86	2.84	1.73	1.90	3.66	3.67	2.60	2.87	5.44
	3	3.12	3.44	2.82	7.32	2.42	2.65	2.00	4.72	2.72	2.33	2.71	4.00
	MEDIA EO	**3.90**	**3.15**	**2.86**	**9.67**	**2.66**	**2.32**	**1.90**	**4.46**	**2.96**	**2.37**	**2.77**	**4.27**
	Stdev	**1.22**	**0.25**	**0.17**	**2.84**	**0.22**	**0.51**	**0.10**	**0.70**	**0.63**	**0.21**	**0.09**	**1.06**
	Cv	**31.28**	**7.93**	**5.91**	**29.40**	**8.13**	**22.08**	**5.26**	**15.77**	**21.28**	**8.98**	**3.24**	**24.73**
	1	3.26	2.58	2.86	5.87	5.31	3.89	2.80	12.28	6.00	5.88	4.54	15.96
ECCB	2	5.08	3.86	2.87	9.04	5.33	4.12	2.93	12.34	4.38	4.78	4.01	12.82
	3	3.10	2.81	2.76	5.29	5.84	4.20	3.33	19.32	6.24	5.27	4.54	22.26
	MEDIA EC	**3.81**	**3.08**	**2.83**	**6.73**	**5.49**	**4.07**	**3.02**	**14.65**	**5.54**	**5.31**	**4.36**	**17.01**
	Stdev	**1.10**	**0.68**	**0.06**	**2.02**	**0.30**	**0.16**	**0.28**	**4.05**	**1.01**	**0.55**	**0.31**	**4.81**
	Cv	**28.84**	**22.13**	**2.15**	**29.98**	**5.47**	**3.95**	**9.15**	**27.63**	**18.26**	**10.38**	**7.01**	**28.26**
	ROMBERG	**0.98**	**0.98**	**0.99**	**0.70**	**2.07**	**1.75**	**1.59**	**3.29**	**1.87**	**2.24**	**1.58**	**3.98**

In the absence of information provided by the visual system, in the "eyes closed" condition, the data indicate an increase in instability both for postoperative compared to preoperative, and after recovery compared to preoperative. Thus, confronting results after recovery compared to preoperative, there is an increase of 31.17% in the medio-lateral displacement, of 41.93% in anterior-posterior displacement, while the average speed of COP increases by 35.14%, and area of the ellipse by 60.42%.

În absenţa informaţiilor oferite de sistemul vizual, în condiţia „ochi închişi”, datele indică o creştere a instabilităţii, atât postoperator faţă de preoperator, cât şi după recuperare faţă de preoperator. Astfel, comparând rezultatele după recuperare faţă de preoperator, obţinem o creştere de 31.17% a deplasării medio-laterale, de 41.93% pentru deplasarea antero-posterioară, în timp ce viteza medie a COP creşte cu 35.14%, iar aria elipsei, cu 60.42%.

Table 4: Variables selected for analysis for the 3 work sessions: preoperative, postoperative and recovery. Average, standard deviation and coefficient of variation - subject no. 2

Tabelul 4: Variabilele selectate pentru analiză pentru cele 3 sesiuni de lucru: preoperator, postoperator şi recuperare. Media, deviaţia standard şi coeficientul de variaţie - subiectul nr. 2

		PREoperator				POSToperator				Recuperare			
		X=ML	Y=AP			X=ML	Y=AP			X=ML	Y=AP		
SUBIECTUL NR. 2		ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95	ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95	ML-Xrange	AP-Yrange	V Avg	Area95
Condition	Trial	cm	cm	cm/sec	cm sq	cm	cm	cm/sec	cm sq	cm	cm	cm/sec	cm sq
	1	2.02	2.39	1.62	3.91	1.98	2.56	2.02	2.88	2.49	1.95	1.99	4.17
EOCB	2	2.53	2.68	1.62	5.23	2.27	3.81	2.62	4.31	2.82	2.51	2.03	5.07
	3	2.85	2.13	1.64	4.13	2.38	2.91	2.05	3.47	2.41	2.36	1.81	4.38
	MEDIA EO	**2.47**	**2.40**	**1.63**	**4.42**	**2.21**	**3.09**	**2.23**	**3.55**	**2.57**	**2.27**	**1.94**	**4.54**
	Stdev	**0.42**	**0.28**	**0.01**	**0.71**	**0.21**	**0.64**	**0.34**	**0.72**	**0.22**	**0.29**	**0.12**	**0.47**
	Cv	**16.97**	**11.46**	**0.71**	**15.99**	**9.35**	**20.85**	**15.16**	**20.22**	**8.45**	**12.75**	**6.03**	**10.37**
	1	4.80	3.19	2.87	8.50	3.83	3.90	3.73	9.49	2.35	2.60	2.52	3.29
ECCB	2	5.13	2.68	2.95	11.26	2.63	2.47	2.82	4.80	3.03	2.68	2.72	5.53
	3	3.70	2.45	2.48	5.98	2.74	2.94	3.07	6.14	4.33	3.49	3.26	8.00
	MEDIA EC	**4.54**	**2.77**	**2.77**	**8.58**	**3.07**	**3.10**	**3.21**	**6.81**	**3.24**	**2.92**	**2.83**	**5.61**
	Stdev	**0.75**	**0.38**	**0.25**	**2.64**	**0.66**	**0.73**	**0.47**	**2.42**	**1.01**	**0.49**	**0.38**	**2.36**
	Cv	**16.48**	**13.66**	**9.09**	**30.78**	**21.63**	**23.49**	**14.66**	**35.47**	**31.08**	**16.84**	**13.51**	**42.02**
	ROMBERG	**1.84**	**1.16**	**1.70**	**1.94**	**1.39**	**1.00**	**1.44**	**1.92**	**1.26**	**1.29**	**1.46**	**1.23**

Data for subject no. 2 show a different behaviour compared to the first subject. Thus by comparing the data from the recovery period with the preoperative, in the presence of visual information, there was an increase of 4.15% in the medio-lateral displacement, a decrease of 5.57% in the anterior-posterior displacement, an increase of 16.30% of average speed and an increase of 2.57% in the ellipse area. In the absence of visual information, an increased stability is noticed compared to subject no. 1, as evidenced by the decrease of 40.37% in the medio-lateral displacement and of 53.03% in the ellipse area, given that the antero-posterior displacement and average speed had slight increases of 5.13 and 2.35%, respectively (Table 5, Figure 2).

Datele pentru subiectul nr. 2 indică un comportament diferit faţă de primul subiect. Astfel comparând datele după perioada de recuperare cu cele preoperatorii, în prezenţa informaţiilor vizuale, s-a înregistrat o creştere cu 4.15% a deplasării mediolaterale, o scădere cu 5.57% a deplasării antero-posterioare, o creştere cu 16.30% a vitezei medii şi o creştere de 2.57% a ariei elipsei. În absenţa informaţiilor vizuale se observă o creştere a stabilităţii comparativ cu subiectul nr. 1, evidenţiată de scăderea cu 40.37% a deplasării medio-laterale şi a ariei elipsei cu 53.03%, în condiţiile în care deplasarea antero-posterioară şi viteza medie au avut creşteri mici, de 5.13 şi respectiv de 2.35% (Tabelul 5, Figura 2).

Table 5: Relative variation of selected stabilometric parameters
Tabelul 5: Variaţia relativă a parametrilor stabilometrici selectaţi

	EC- OCHI DESCHISI				EC- OCHI INCHISI			
Subiectul nr. 1	**ML-Xrange**	**AP-Yrange**	**V Avg**	**Area95**	**ML-Xrange**	**AP-Yrange**	**V Avg**	**Area95**
Preop / Postop	-46.74	-35.92	-50.70	-116.98	30.58	24.24	6.29	54.03
Postop / Rec	10.03	2.11	31.33	-4.29	0.84	23.35	30.79	13.91
Preop / Rec	-32.02	-33.05	-3.49	-126.29	31.17	41.93	35.14	60.42
Subiectul nr. 2	**ML-Xrange**	**AP-Yrange**	**V Avg**	**Area95**	**ML-Xrange**	**AP-Yrange**	**V Avg**	**Area95**
Preop / Postop	-11.61	22.41	27.06	-24.48	-48.15	10.63	13.72	-25.99
Postop / Rec	14.12	-36.07	-14.75	21.73	5.25	-6.16	-13.18	-21.46
Preop / Rec	4.15	-5.57	16.30	2.57	-40.37	5.13	2.35	-53.03

Note: "+" = increase in session 2 (ex. recovery) in relation to session 1 (ex. preoperative); "-"= decrease in session 2 in relation to session 1
Semnificaţii: „+" = creştere în sesiunea 2 (ex. recuperare) în raport cu sesiunea 1 (ex. preoperator); „-"= descreştere în sesiunea 2 în raport cu sesiunea 1

a) b)

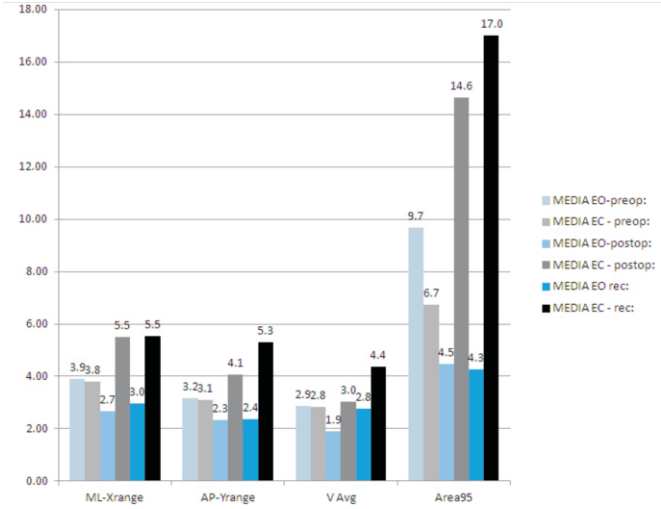
Figure 1. Example for ellipse comprising 95% of data for the "eyes closed" condition:
a) preoperative, b) after recovery period
Figura 1. Exemplu pentru elipsa conţinând 95% dintre date pentru condiţia „ochi închişi":
a) preoperator, b) după perioada de recuperare

Rome [17] has shown that rigid medical devices (hardness of 70° - without specifying the hardness scale) placed inside the shoes can improve postural control in 4 weeks for subjects with overpronated feet, such as subject no. 1. The explanation of this effect is that by stabilizing the hindfoot and limiting overpronation, a greater control is exerted over internal rotation of the tibia, and therefore, of the knee, implicitly leading to improved balance. Menz and Lord [18] take into account a number of shoe design parameters that can lead to an improved balance

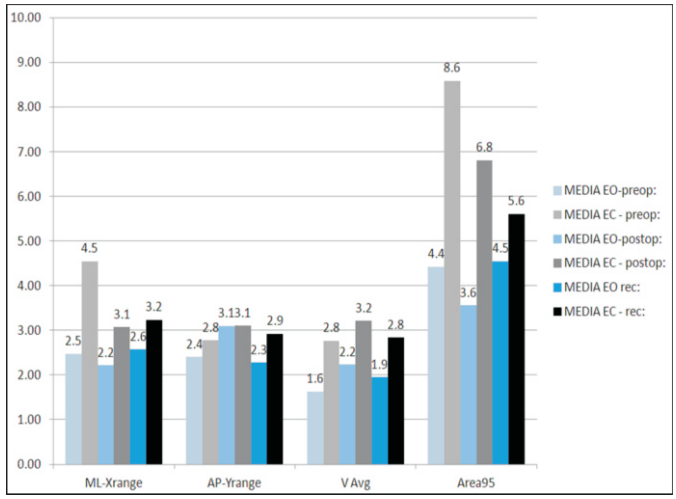
Rome [17] a demonstrat faptul că dispozitivele medicale rigide (duritate 70° - fără a se preciza scala de duritate) introduse în încălţăminte pot îmbunătăţi controlul postural în timp de 4 săptămâni pentru subiecţii având picioare excesiv pronate, cum este cazul subiectului nr. 1. Explicaţia acestui efect consta în faptul că prin stabilizarea retropiciorului şi limitarea pronaţiei excesive se exercită un control mai mare asupra rotaţiei interne a tibiei şi, implicit, a genunchiului şi, în consecinţă, contribuie la îmbunătăţirea echilibrului. Menz şi Lord [18] iau în calcul o serie de parametri constructivi ai încălţămintei care pot influenţa îmbunătăţirea echilibrului prin controlul frecării cu

through control of friction with the support area, influencing moments of motion in the foot joints through geometric design parameters or through characteristics of the materials used in sole design.

suprafaţa de sprijin, influenţarea momentelor de mişcare din articulaţiile piciorului prin parametrii geometrici constructivi sau prin caracteristicile materialelor utilizate la proiectarea tălpii.



a)



b)

Figure 2. Variation of selected values for the 3 work sessions - preoperative, postoperative and recovery: a) subject 1, b) subject 2
Figura 2. Variaţia valorilor selectate pentru cele 3 sesiuni de lucru - preoperator, postoperator şi recuperare: a) subiectul 1, b) subiectul 2

The number of subjects analyzed in this paper is very small - only 2 subjects - which prevents the formulation of general conclusions. Furthermore, the data reveals a contradictory behavior between the two subjects, which can be explained by the difference between the foot morphology of the 2 subjects (subject 1 has a flat foot with advanced hallux valgus in the right foot, while subject no. 2 has an apparently normal foot). Although the number of subjects participating in this study is small, it should be considered that in the normal activity of a clinic, the specialist should be able to form a treatment plan starting from the individual and sometimes contradictory results obtained from testing. The presented results indicate an improved balance for subject no. 2 compared to subject no. 1. Based on data from the medical literature it is recommended that subject no.1 be prescribed a medical device - therapeutic shoes or foot orthoses to improve balance in particular by reducing the medio-

Numărul de subiecţi analizaţi în această lucrare este foarte mic – doar 2 subiecţi – ceea ce împiedică formularea unor concluzii generale. Mai mult, datele relevă un comportament contradictoriu între cei doi subiecţi, comportament care poate fi explicat şi prin diferenţa dintre morfologia picioarelor celor 2 subiecţi (subiectul 1 prezintă un picior plat cu halux valgus avansat la piciorul drept, în timp ce piciorul subiectului nr. 2 este aparent normal). Deşi numărul subiecţilor participanţi în acest studiu este mic, trebuie considerat faptul că în activitatea normală a unei clinici, specialistul trebuie să poată să-şi formeze un plan terapeutic plecând de la rezultatele individuale şi uneori contradictorii obţinute în urma testărilor. Rezultatele prezentate indică o îmbunătăţire a echilibrului pentru subiectul nr. 2 comparativ cu subiectul nr. 1. Pe baza datelor din literatura medicală putem considera că în cazul subiectului nr. 1 este indicată prescripţia unui dispozitiv medical – încălţăminte terapeutică sau orteze pentru picior cu rolul de a îmbunătăţi echilibrului în special prin

lateral sway. Thus, in order to reduce the ellipse area containing 95% of the data it is indicated to increase the support area by using a lateral flare, while to reduce medio-lateral sway, a customized foot orthose made of rigid materials can be used. Also, the presented data can be of great use to evaluate the recovery program, given that in order to control movement in frontal and sagittal planes, different muscle groups are involved.

Diminishing balance immediately after surgery is consistent with the results of the study conducted by Gstoettner [19], patients not being subjected to a protocol of proprioception education before surgery. In addition to decreased proprioception in the postoperative period, another possible cause of reduced stability is the low muscle tone and strength. If patients are not subjected to the protocol of proprioception education in the preoperative period, the only way to increase the stability is by exercising muscle groups, which can be done by using orthoses.

CONCLUSIONS

A correct posture is a prerequisite for the effective functioning of the human body. Stabilometry is a method for assessing static posture. In stabilometric assessments, the force platform is a tool offering a multitude of parameters which can be correlated with both the risk of falls, maintaining a correct posture, the effort required to maintain balance and the design parameters of medical devices.

Efforts to standardize elements of stabilometric procedures have led to establishing broad principles but the results cannot be said to represent a consensus of experts. The best example is that of foot position, for which this paper presented no less than 4 variants. This makes it difficult to compare the results of different works and therefore increased attention should be paid to specifying the procedures used.

In this work we studied the evolution of a representative selection of stabilometric parameters by analyzing two subjects who underwent surgery for total knee arthroplasty. Assessments were made preoperatively, postoperatively and after a recovery

reducerea balansului medio-lateral. Astfel, pentru reducerea ariei elipsei conţinând 95% dintre date este indicată creşterea bazei de sprijin prin utilizarea unei tălpi cu suprafaţa mărită (lateral flare), în timp ce pentru reducerea balansului mediolateral poate fi utilizată o orteză pentru picior individualizată, construită din materiale rigide. De asemenea, datele prezente pot fi de un real folos evaluării programului de recuperare, dat fiind faptul că, pentru controlul mişcării în plan frontal şi sagital sunt implicate grupe musculare diferite.

Diminuarea echilibrului imediat postoperator este în concordanţă cu rezultatele studiului efectuat de Gstoettner [19], pacienţii nefiind supuşi unui protocol de educare a propriocepţiei în preoperator. Pe lângă scăderea propriocepţiei în perioada postoperatorie, o altă cauză posibilă a scăderii stabilităţii este reprezentată de scăderea tonusului şi forţei musculare. Dacă pacienţii nu sunt supuşi protocolului de educare a propriocepţiei în perioada preoperatorie, singura posibilitate de creştere a stabilităţii este reprezentată de educarea grupelor musculare, ceea ce se poate realiza prin utilizarea ortezelor.

CONCLUZII

O postură corectă reprezintă o condiţie esenţială pentru o funcţionare eficientă a corpului uman. Stabilometria reprezintă o metodă de evaluare statică a posturii. În cadrul evaluărilor stabilometrice, platforma de forţă reprezintă un instrument care oferă o multitudine de parametri ce pot fi corelaţi atât cu riscul de cădere, performanţa menţinerii unei posturi corecte, efortul necesar menţinerii echilibrului, cât şi cu parametrii constructivi ai dispozitivelor medicale.

Eforturile de standardizare a elementelor procedurilor stabilometrice au dus la enunţarea unor principii generale, dar nu se poate afirma faptul că rezultatele obţinute reprezintă un consens al specialiştilor. Cel mai elocvent exemplu este cel al poziţiei picioarelor, pentru care în această lucrare s-au prezentat nu mai puţin de 4 variante. Acest fapt face dificilă comparaţia între rezultatele diferitelor lucrări şi, de aceea, o atenţie sporită trebuie acordată precizării procedurilor folosite.

În cadrul acestei lucrări s-a studiat evoluţia unei selecţii a parametrilor stabilometrici reprezentativi, fiind analizaţi 2 subiecţi care au trecut printr-o intervenţie chirurgicală de artroplastie a genunchiului. Evaluările au fost făcute preoperator, postoperator şi

period of approximately one month. The main parameters analyzed (COP displacement, average speed of COP and ellipse area of 95%) are cited in the literature as a reflection of general postural control and are correlated with the technical parameters for the design of medical devices having an active role in maintaining balance.

The results reveal the existence of a different behaviour in subjects after surgery. The formulation of a general conclusion is impossible in this situation. However, in clinical terms, the specialist should be aware of the subjective response of each patient and should base treatment prescription on both clinical tests based on medical evidence and on the individual response of the subject in the procedure used.

The stabilometric assessment procedure to provide technical parameters for design of medical devices used in the conservative treatment of the foot is dependent on the objective of stabilometric assessment and must contain the following elements:

- number of experimental sessions (e.g. reference after conservative intervention after a period of medical recovery);
- conditions: eyes closed (EC) and eyes open (EO). The order of measurements is: open eyes followed by closed eyes;
- measurement time;
- number of tests for each condition;
- foot position;
- position of the body/arms;
- recording frequency;
- signal filtering frequency;
- a favourable environment for conducting stabilometric measurements (level of noise, distracting elements etc.).

This procedure is applicable regardless of the type of intervention: surgery or conservative intervention (based on medical device). In Romania the medical device design specialist is not involved in the interdisciplinary team assessing patients pre- and post-intervention. This paper shows the importance of including such a specialist because, in the case of subject no. 1, the existence of a bilateral flat foot and a

după o perioadă de recuperare de aproximativ 1 lună. Principalii parametri analizaţi (deplasarea COP, viteza medie a COP şi aria elipsei 95%) sunt citaţi în literatura de specialitate ca fiind o reflectare a performanţei controlului postural general şi sunt corelaţi cu parametrii tehnici de proiectare a dispozitivelor medicale cu rol activ în menţinerea echilibrului.

Rezultatele obţinute au evidenţiat existenţa unui comportament subiectiv diferit în urma intervenţiei chirurgicale. Formularea unor concluzii generale este imposibilă în această situaţie. Totuşi, din punct de vedere clinic, specialistul trebuie să fie conştient de răspunsul subiectiv al fiecărui pacient şi să-şi bazeze prescripţia tratamentului atât pe studiile clinice bazate pe dovezile medicale, cât şi pe răspunsul individual al subiectului în cadrul procedurii folosite.

Procedura de evaluare stabilometrică pentru furnizarea unor parametri tehnici de proiectare a dispozitivelor medicale destinate tratamentului conservativ al piciorului este dependentă de obiectivul evaluării stabilometrice şi trebuie să conţină următoarele elemente:

- numărul de sesiuni experimentale (spre exemplu, referinţa, după intervenţia conservativă, după o perioadă de recuperare medicală);
- condiţii: ochi închişi (EC) şi ochi deschişi (EO). Ordinea de efectuare a măsurătorilor este: ochi deschişi urmată de ochi închişi;
- timpul de măsurare;
- numărul de probe pentru fiecare condiţie;
- poziţia picioarelor;
- poziţia corpului/braţelor;
- frecvenţa de înregistrare;
- frecvenţa de filtrare a semnalului;
- un ambient propice pentru efectuarea măsurătorilor stabilometrice (nivel de zgomot, elemente ce pot distrage atenţia etc.).

Această procedură este aplicabilă indiferent de tipul intervenţiei: intervenţie chirurgicală sau intervenţie conservativă (bazată pe dispozitiv medical). În România nu există o practică curentă în includerea specialistului în proiectarea dispozitivelor medicale în echipa interdisciplinară de evaluare pre şi post intervenţie a pacienţilor. Lucrarea de faţă arată importanţa includerii unui astfel de specialist, deoarece, în cazul subiectului nr. 1, existenţa unui picior plat bilateral şi a unui halux valgus pronunţat unilateral

pronounced unilateral hallux valgus negatively influences gait biomechanics. Medical evidence shows that medical devices are useful or recommended in such situations. For these reasons we believe that a medical device - therapeutic shoes - is an integral part of the rehabilitation program.

influenţează biomecanica mersului într-un mod negativ. Dovezile medicale demonstrează faptul că dispozitivele medicale sunt utile sau indicate în astfel de situaţii. Din aceste motive considerăm că un dispozitiv medical – încălţăminte terapeutică – reprezintă o parte integrantă a programului de recuperare.

REFERENCES

1. Nigg, B., Hintzen, S., Ferber, R., Effect of an unstable shoe construction on lower extremity gait characteristics, *Clin Biomech*, **2006,** 21, 1, 82–88.
2. Goryachev, Y. et al., The effect of manipulation of the center of pressure of the foot during gait on the activation patterns of the lower limb musculature, *J Electromyogr Kines*, **2011**, 21, 333–339.
3. Liebenson, C., Sensory-Motor Training, Part I, *Dynamic Chiropractic,* **2001**, 19, 09.
4. Barrett, D.S., Cobb, A.G., Bentley, G., Joint proprioception in normal, osteoarthritic and replaced knees, *J Bone Joint Surg Br*, **1991**, 73, 53–56.
5. Shimizu, M., Andrew, P., Effect of heel height on the foot in unilateral standing, *J Phys Ther Sci,* **1999**, 11, 95–100.
6. Melzer, I., Benjuya, N., Kaplanskip, J., Postural stability in the elderly a comparison between fallers and non-fallers, *Age Ageing*, **2004**, 33, 602–607.
7. Jonsson, E., Seiger, A., Hirschfeld, H., One-leg stance in healthy young and elderly adults a measure of postural steadiness, *Clin Biomech*, **2004**, 19, 688–694.
8. Duarte, M., Freitas, S.M., Revision of posturography based on force plate for balance evaluation, *Rev Bras Fisioter*, São Carlos, **2010**, 14, 3, 183-92.
9. Siqueira, C.M. et al., Misalignment of the knees: Does it affect human stance stability, *J Bodyw Mov Ther*, **2011**, 15, 235-241.
10. Ruhe, A., Fejer, R., Walker, B., The test-retest reliability of centre of pressure measures in bipedal static task condition A systematic review of the literature, *Gait Posture*, **2010**, 32, 436–445.
11. Yasuda, T., Nakagawa, T., Inoue, H., Iwamoto, M., The role of the labyrinth, proprioception and plantar mechanosensors in the maintenance of an upright posture, *Eur Arch Otorhinolaryngol*, **1999**, 256, S27–32.
12. Chiari, L. et al., Stabilometric parameters are affected by anthropometry and foot placement, *Clin Biomech*, **2002**, 17, 666–677.
13. *Hatton, A.L., Rome, K.,* Postural Stability Measurement *Implications for Footwear Interventions, i*n Ravindra S. Goonetilleke (Ed.), *The science of footwear**, 2012,*** 513-534, Boca Raton, FL, United States: CRC Press.
14. Borg, F., Herrala, M., The Pilot Stabilometric System, Biosignals Project, Jyväskylä University, Chydenius Institute, Version 3/16/04, **2004**.
15. Pinsault, N., Vuillerme, N., Test–retest reliability of centre of foot pressure measures to assess postural control during unperturbed stance, *Med Eng Phys*, **2009**, 31, 276–286.
16. Baratto, L. et al., A new look at posturographic analysis in the clinical context sway density vs. other parametrization techniques, *Motor Control*, **2002**, 6, 246-270.
17. Rome, K., Brown, C.L., Randomized clinical trial into the impact of rigid foot orthoses on balance parameters in excessively pronated feet, *Clin Rehabil*, **2004**, 18, 624.

18. Menz, H.B., Lord, S.R., Footwear and Postural Stability in Older People, *J Am Podiatr Med Assoc*, **1999**, 89, 7.
19. Gstoettner, M., Raschner, C., Dirnberger, E., Leimser, H., Krismer, M., Preoperative proprioceptive training in patients with total knee arthroplasty, *The Knee*, **2011**, 18, 265–270.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCEȚARII

PLANUL NAŢIONAL DE CERCETARE, DEZVOLTARE ŞI INOVARE 2007-2013, PNII

Programul Capacităţi

Subprogramul "Cooperări bilaterale - Stagii de cercetare în Japonia"

Scop

Formarea de reţele durabile de cercetare având la bază schimburi individuale de cercetători cu experienţă şi de tineri cercetători.

Cadrul de cooperare

Memorandumul de Înţelegere între Ministerul Cercetării şi Tehnologiei şi "Societatea Japoneză pentru Promovarea Ştiinţei" (JSPS), semnat în 1994.

Condiţii de participare

- propunerile de proiecte vizează următoarele domenii: ştiinţele umaniste, sociale şi ştiinţele naturii;
- candidatul are naţionalitate română şi are reşedinţa în România;
- candidatul este doctor în ştiinţe la momentul începerii stagiului. Acest titlu a fost obţinut în ultimii 6 ani, adică după data de 2 aprilie 2007 (cu excepţia stagiilor de până la 60 de zile);
- candidatul posedă, din partea instituţiei gazdă din Japonia, o invitaţie scrisă în care se exprimă disponibilitatea de a găzdui stagiul, perioada şi tematica acestuia;
- instituţia gazdă din România nu poate fi o întreprindere, în sensul legislaţiei privind ajutorul de stat;
- instituţia gazdă din Japonia este o universitate sau un institut de cercetare agreat de Ministerul Educaţiei, Ştiinţei, Sportului şi Culturii din Japonia, Monbusho. Aceste instituţii sunt listate pe site-ul JSPS la http://www.jsps.go.jp/english/e-fellow/list_host.html;
- cercetătorii care au beneficiat de un stagiu de 1 an sau mai mult în cadrul programului JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) sau STA (programul anterior de burse, asimilat în structura de burse JSPS în anul 2001) nu pot candida.

Buget

Ministerul Educaţiei Naţionale (MEN) asigură fondurile necesare pentru derularea proiectelor finanţate prin intermediul agenţiei de implementare UEFISCDI - Unitatea Executivă pentru Finanţarea Învăţământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării şi Inovării, pentru următoarele categorii de cheltuieli:

Cheltuieli eligibile pentru cercetătorii români:

- transport internaţional până la locul de destinaţie şi înapoi;
- asigurarea medicală.

Restul cheltuielilor sunt acoperite de JSPS.

Bugetul estimat al acestei competiţii este de 38.000 lei, în limita creditelor bugetare aprobate pentru perioada 2014-2016. Pentru stagiile scurte şi stagiile lungi, pentru perioada 2014-2015, bugetul competiţiei va fi asigurat prin Programul Capacităţi – modulul III - "Cooperări bilaterale - Stagii de cercetare în Japonia" din Planul Naţional II, iar pentru stagiile lungi din perioada 2014-2016, acesta va fi asigurat din bugetul de programe al următorului Plan Naţional de CDI.

Durata

România are alocate următoarele cote pentru stagiile de cercetare:

- 3 stagii de cercetare cu durata între 12 şi 24 luni,
- 2-4 stagii de cercetare cu durata de 14-60 de zile/cercetător a căror durată totală, însumată, nu depăşeşte 70 zile-om pe an.

Stagiul/stagiile trebuie să înceapă în perioada 1 aprilie 2014 – 31 martie 2015. Excepţie fac stagiile de 24 de luni care trebuie să înceapă până la data de 31 decembrie 2014.

Termene-limită

Lansarea competiţiei: **13.06.2013**
Depunerea dosarelor: **12.07.2013**
Publicarea rezultatelor privind eligibilitatea: **iulie 2013**
Publicarea rezultatelor finale: **octombrie 2013**
Contractarea: **decembrie 2013**

Mai multe informaţii: http://www.uefiscdi.gov.ro/

APEL COST 2013

COST (Cooperarea europeană în domeniul ştiinţei şi tehnologiei) reuneşte cercetători şi experţi din diferite ţări care lucrează pe tematici specifice. COST nu finanţează cercetarea în sine, dar sprijină organizarea de activităţi în reţea, cum ar fi reuniunile, conferinţele, schimburile ştiinţifice pe termen scurt şi acţiunile de informare a publicului. Programul susţine în prezent circa 250 de reţele (acţiuni) ştiinţifice.

Obiective

COST invită la depunerea de propuneri de acţiuni care să contribuie la **dezvoltarea** ştiinţifică, tehnologică, economică, culturală sau societală a Europei.

Sunt binevenite, în special, propunerile care au rol de **precursor** pentru alte programe europene şi/sau sunt iniţiate de cercetători care se află la începutul carierei.

Solicitanţi eligibili

COST stimulează reţelele de cercetare noi, inovatoare, interdisciplinare şi cuprinzătoare din Europa. Propunerile trebuie să includă cercetători din **cel puţin cinci state** membre ale COST.

COST este structurată pe nouă domenii generale:

1. Biomedicină şi bioştiinţe moleculare;
2. Chimie şi ştiinţe şi tehnologii moleculare;
3. Ştiinţele Pământului şi gestionarea mediului;
4. Alimentaţie şi agricultură;
5. Silvicultură, produse şi servicii forestiere;

6. Persoane, societăţi, culturi şi sănătate;
7. Tehnologiile informaţiei şi comunicaţiilor;
8. Materiale, fizică şi nanoştiinţe;
9. Transporturi şi dezvoltare urbană.

Sfera vizată de fiecare domeniu este explicată pe site-ul oficial. Candidaţii sunt invitaţi să îşi încadreze tematica într-un singur domeniu.

Cu toate acestea, propunerile **interdisciplinare** care nu se încadrează strict într-un singur domeniu ar trebui depuse ca propuneri specifice transdisciplinare (TDP) şi vor fi evaluate separat.

Condiţii de finanţare

Având în vedere că activităţile finanţate prin prezenta cerere de propuneri se vor desfăşura începând cu anul 2014, nu există încă un buget estimativ.

Orientativ, sprijinul financiar pentru o acţiune la care participă 19 ţări se situează în jurul valorii de **130.000 euro pe an**, timp de patru ani.

Termen-limită

Propunerile vor fi evaluate în două etape:

1. Propunerile preliminare (maximum 1.500 de cuvinte/3 pagini), depuse prin completarea formularului disponibil online, trebuie să conţină o descriere succintă a propunerii şi a impactului preconizat al acesteia.

Data pentru depunerea propunerilor preliminare este **27 septembrie 2013**, ora 17.00 (ora Bruxelles-ului).

2. Circa 20% dintre candidaţii selecţionaţi preliminar vor fi invitaţi să prezinte propuneri complete pentru selecţia finală a circa **40 de acţiuni** noi, în funcţie de bugetul disponibil. Propunerile complete vor fi solicitate până la 22 noiembrie 2013, urmând ca acestea să fie depuse până la 24 ianuarie 2014.

Mai multe informaţii: www.cost.eu

ÎN SPRIJINUL IMM

SCHEMA DE AJUTOR DE MINIMIS PENTRU IMM-URILE CARE DERULEAZĂ INVESTIŢII

Obiective

Ajutorul de minimis se acordă întreprinderilor mici şi mijlocii prin alocări de la bugetul de stat, din bugetul Ministerului Finanţelor Publice (MFP) – Acţiuni generale, sub formă de sume nerambursabile, în procent de 100% din valoarea totală a cheltuielilor eligibile aprobate spre finanţare, în limita echivalentului în lei al valorii maxime de 200.000 euro, respectiv 100.000 euro în cazul întreprinderilor care desfăşoară activitate în domeniul transportului rutier, pe o perioadă de 3 ani fiscali consecutivi.

Solicitanţi eligibili

Beneficiarii ajutorului de minimis sunt întreprinderile care îndeplinesc cumulativ următoarele condiţii:

- sunt înregistrate potrivit prevederilor Legii societarilor nr. 31/1990 sau ale Legii nr. 1/2005 privind organizarea şi funcţionarea cooperaţiei, sunt încadrate în categoria IMM-urilor, conform prevederilor Legii nr. 346/2004 privind stimularea înfiinţării întreprinderilor mici şi mijlocii, au sediul şi îşi desfăşoară activitatea în România;
- desfăşoară activitate economică;
- nu au primit ajutoare de minimis pe o perioadă de 3 ani fiscali consecutivi, anul fiscal în curs şi 2 ani anteriori, sau, dacă au primit ajutoare de minimis în această perioadă, acestea cumulate nu depăşesc plafonul echivalent în lei a 200.000 euro, respectiv a 100.000 euro în cazul întreprinderilor care desfăşoară activitate în domeniul transportului rutier, indiferent de sursa de finanţare;
- prezintă un plan de investiţii pentru care se solicită finanţarea, cu evidenţierea cheltuielilor eligibile. Toate cheltuielile eligibile aferente investiţiei vor fi considerate fără TVA;
- prezintă un studiu tehnico-economic din care rezultă viabilitatea proiectului de investiţii şi eficienţa economică a întreprinderii solicitante în următorii 3 ani de la finalizarea investiţiei;
- prezintă un angajament ferm privind menţinerea locurilor de muncă existente la data înregistrării cererii de acord pentru finanţare, precum şi crearea până la finalizarea investiţiei şi menţinerea, pe o perioadă de minimum 3 ani de la finalizarea investiţiei, a:

- *5 locuri de muncă*, din care cel puţin 2 locuri de muncă pentru persoane care nu au avut contract individual de muncă în ultimele 3 luni, în cazul unui ajutor de minimis de până la 100.000 euro inclusiv;

- *7 locuri de muncă*, din care cel puţin 3 locuri de muncă pentru persoane care nu au avut contract individual de muncă în ultimele 3 luni, în cazul unui ajutor de minimis de la 100.000 euro până la 200.000 euro inclusiv;

- nu înregistrează debite restante la bugetele componente ale bugetului general consolidat;
- nu se află în procedură de executare silită, insolvenţă, faliment, reorganizare judiciară, dizolvare, închidere operaţională, lichidare şi nici nu intră în categoria „întreprinderilor în dificultate”;
- nu au fost emise împotriva lor decizii de recuperare a unui ajutor de stat sau, în cazul în care asemenea decizii au fost emise, acestea au fost executate.

Cheltuieli eligibile

Sunt considerate cheltuieli eligibile cheltuielile legate de investiţiile în active corporale referitoare la:

1. realizarea de construcţii noi industriale, pentru învăţământ, ştiinţă, cultură şi artă, ocrotirea sănătăţii, asistenţă

socială, cultură fizică şi agrement, destinate desfăşurării activităţii pentru care s-a solicitat finanţare;

2. achiziţia de construcţii industriale, pentru învăţământ, ştiinţă, cultură şi artă, ocrotirea sănătăţii, asistenţă socială, cultură fizică şi agrement, destinate desfăşurării activităţii pentru care s-a solicitat finanţare;

3. echipamente tehnologice – maşini, utilaje şi instalaţii de lucru;

4. aparate şi instalaţii de măsurare, control şi reglare;

5. mijloace de transport neînmatriculabile, pentru susţinerea activităţii întreprinderii;

6. echipamente IT.

Toate cheltuielile eligibile aferente investiţiei vor fi considerate fără TVA.

Condiţii de finanţare

Bugetul maxim al schemei de ajutor de minimis este de 400 milioane lei, respectiv echivalentul a 100 milioane euro, cu posibilitatea suplimentării. Numărul estimat de IMM-uri beneficiare de ajutor este 1.000.

Pentru a beneficia de ajutor de minimis, întreprinderea solicitantă trebuie să obţină un acord pentru finanţare din partea MFP.

Pentru obţinerea acordului trebuie depuse următoarele documente:

- cerere de acord pentru finanţare;
- opis cu documentele anexate cererii de acord pentru finanţare;
- certificat constatator, în original, emis de Oficiul Registrului Comerţului;
- declaraţia pe propria răspundere privind încadrarea întreprinderii în categoria întreprinderilor mici şi mijlocii;
- certificat de atestare fiscală privind îndeplinirea obligaţiilor de plată către bugetul general consolidat, fără datorii, în original sau în copie legalizată, inclusiv pentru punctele de lucru;
- certificat de atestare fiscală privind îndeplinirea obligaţiilor de plată către bugetul local, fără datorii, în original sau în copie legalizată, inclusiv pentru punctele de lucru;
- situaţiile financiare corespunzătoare ultimului exerciţiu financiar încheiat, depuse şi aprobate, în copie cu menţiunea „Conform cu originalul”;
- plan de investiţii, cu evidenţierea cheltuielilor eligibile;
- oferte de preţ pentru toate echipamentele din planul de investiţii;
- studiu tehnico-economic din care să rezulte viabilitatea proiectului de investiţii şi eficienţa economică a întreprinderii solicitante în următorii 3 ani de la finalizarea investiţiei;
- în cazul realizării unei construcţii, dovada deţinerii unui drept real principal sau a unui drept de creanţă asupra terenului pe care urmează a se realiza investiţia;
- raportul de evaluare întocmit de un expert evaluator autorizat în cazul achiziţiei de construcţii industriale, pentru învăţământ, ştiinţă, cultură şi artă, ocrotirea sănătăţii, asistenţă socială, destinate desfăşurării activităţii pentru care s-a solicitat finanţare;
- împuternicire prin act notarial, în original, în cazul în care o altă persoană decât reprezentantul legal al întreprinderii solicitante semnează cererea de acord pentru finanţare şi documentaţia aferentă;
- actul de identitate al persoanei autorizate să reprezinte legal întreprinderea, în copie.

Plata ajutorului de minimis

Ajutorul de minimis se plăteşte întreprinderilor care au primit acord pentru finanţare, după efectuarea parţială sau totală, proporţional cu gradul de realizare a investiţiei, a cheltuielilor eligibile pentru care a fost emis acordul pentru finanţare, în limita sumelor aprobate.

Întreprinderea care a primit acord pentru finanţare transmite MFP următoarele documente:

1. cerere de plată a ajutorului de minimis;
2. opis cu toate documentele anexate cererii de plată a ajutorului de minimis;
3. documentele care atestă realizarea investiţiei.

Plata ajutorului de minimis de către MFP se efectuează după verificarea la faţa locului a realizării investiţiei de către reprezentanţii Unităţii de Implementare.

Termene-limită

Acordarea ajutorului de minimis se aplică de la data deschiderii sesiunii până la 31 octombrie 2013, iar plata ajutorului se efectuează până la 31 decembrie 2016, în limita bugetului alocat pentru aceasta.

Mai multe informaţii: http://www.mfinante.ro

PROGRAMUL DE GRANTURI NORVEGIENE "INOVARE ÎN INDUSTRIA VERDE"

Obiectiv general

Creşterea competitivităţii întreprinderilor ecologice, sprijinirea ecologizării întreprinderilor noi şi existente, inovarea în domeniul protecţiei mediului.

Obiective specifice

1. **Schemă de proiecte individuale**
   - dezvoltarea şi implementarea de tehnologii ecologice inovatoare
   - dezvoltarea de produse şi servicii ecologice
   - creşterea eficienţei şi asigurarea unui management eficace al deşeurilor
   - dezvoltarea şi implementarea unor procese ecologice de management şi producţie

2. **Schemă de granturi mici**
   - implementarea de iniţiative care susţin o dezvoltare eco-inovatoare a societăţii civile şi mediului de afaceri

Beneficiari eligibili

- societăţi comerciale pentru Schema de proiecte individuale
- micro-întreprinderi, IMM-uri şi ONG-uri pentru Schema de granturi mici

Valoarea maximă a finanţării

- maxim 1.5 milioane euro pentru Schema de proiecte individuale, dar nu mai mult de 50% din valoarea proiectului
- maxim 200.000 euro pentru Schema de granturi mici, dar nu mai mult de 50% din valoarea proiectului pentru IMM-uri şi 90% pentru ONG-uri

Termen de depunere

15 iulie 2013, ora 15:00 CET

Mai multe informaţii: http://www.norwaygrants-greeninnovation.no

PROGRAMUL PENTRU STIMULAREA ÎNFIINŢĂRII ŞI DEZVOLTĂRII MICROÎNTREPRINDERILOR DE CĂTRE ÎNTREPRINZĂTORII TINERI - APEL 2013

Obiective

Obiectivul general al programului este stimularea înfiinţării de noi microîntreprinderi, creşterea potenţialului de accesare a surselor de finanţare şi dezvoltarea aptitudinilor antreprenoriale ale tinerilor în scopul implicării acestora în structuri economice private.

Printre **obiectivele specifice** ale programului se numără:

- dezvoltarea aptitudinilor antreprenoriale bazate pe cunoaşterea şi gestionarea optimă a resurselor, în vederea adaptării rapide la rigorile determinate de globalizarea pieţelor;
- stimularea şi sprijinirea demarării şi dezvoltării firmelor nou-înfiinţate (start-up-uri) prin facilitarea accesului acestora la finanţare;
- facilitarea accesului tinerilor la sursele de finanţare.

Tipuri de facilităţi acordate

- acordarea unei alocaţii financiare nerambursabile reprezentând cel mult 50%, dar nu mai mult de 10.000 euro echivalentul în lei, din valoarea totală a cheltuielilor eligibile aferente planului de afaceri, pentru care face dovada surselor de cofinanţare;
- acordarea de garanţii de către Fondul Naţional de Garantare al Creditelor pentru Întreprinderi Mici şi Mijlocii S.A. – I.F.N. (F.N.G.C.I.M.M.) pentru creditele contractate de „SRL-D" în vederea realizării planurilor de afaceri acceptate de Agenţie, până la cel mult 80% din valoarea creditului solicitat, în limita sumei de 80.000 euro, echivalentul în lei;
- scutirea de la plata contribuţiilor de asigurări sociale datorate de angajatori, potrivit legii, pentru veniturile aferente timpului lucrat de cel mult 4 (patru) salariaţi, angajaţi pe perioadă nedeterminată;
- scutirea de la plata taxelor pentru operaţiunile de înmatriculare efectuate la Oficiile Registrului Comerţului, pentru înregistrarea microîntreprinderii, precum şi de la plata tarifului pentru publicarea în Monitorul Oficial al României, Partea a IV-a;
- consiliere, instruire şi sprijin din partea O.T.I.M.M.C., în a cărui rază de competenţă îşi are sediul social.

Beneficiari eligibili

Persoane fizice

Valoarea maximă a finanţării

Maxim 50% din totalul cheltuielilor eligibile, dar nu mai mult de 10.000 de euro.

Termen de depunere

Depunere continuă, până la epuizarea bugetului.

Mai multe informaţii: http://www.fonduri-structurale.ro

EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAȚIONALE

MODEXPO 2013 - EXPOZIŢIE INTERNAŢIONALĂ DE ŢESĂTURI TEXTILE, ÎMBRĂCĂMINTE, PIELĂRIE, BLĂNĂRIE, ÎNCĂLŢĂMINTE ŞI MAROCHINĂRIE, ACCESORII 26-29 SEPTEMBRIE 2013, BUCUREŞTI, ROMÂNIA

ROMEXPO, ca principal vector de promovare internă şi internaţională a industriei, împreună cu reprezentanţi ai mediului de afaceri din domeniu şi-au propus, prin organizarea acestui eveniment, crearea unei noi platforme de afaceri interne şi internaţionale pentru industria uşoară.

Începând cu acest an, EXPO ITP revine la denumirea MODEXPO – titulatura ce va reflecta atât îndelungata tradiţie, cât şi tematica evenimentului, în vederea unei bune reprezentări a intereselor firmelor din domeniu, participante la această expoziţie.

Pe lângă crearea unui mediu specific realizării de contacte şi contracte, punând la dispoziţie săli pentru conferinţe, simpozioane, workshop-uri, ROMEXPO îşi propune să sprijine producătorii români din această industrie, în vederea descoperirii şi pătrunderii pe noi pieţe de desfacere.

Expoziţia de anul trecut s-a desfăşurat în aceeaşi perioadă cu Târgul COSMETICS BEAUTY HAIR, cele două evenimente reunind peste 165 de expozanţi din 10 ţări, pe o suprafaţă de peste 7.500 mp. Pe parcursul celor 4 zile de evenimente au fost organizate conferinţe, seminarii, concursuri şi workshop-uri dedicate cu precădere vizitatorilor, specialiştilor şi participanţilor la târg, atrăgând peste 15.000 de vizitatori.

Mai multe informaţii: http://modexpo.ro/

A 4-A EDIŢIE A INTERNATIONAL PROFICIENCY TESTING CONFERENCE 2013 (PT-CONF 2013) (17)18-20 SEPTEMBRIE 2013, BRAŞOV, ROMÂNIA

PTconf
4th International
Proficiency Testing Conference
(17)18-20 September 2013 Brasov, Romania

Conferinţa se adresează specialiştilor din întreaga lume şi din toate domeniile, interesaţi să împărtăşească din experienţa lor privind:

- organizarea sau participarea la scheme de încercări interlaboratoare;
- validarea metodelor de analiză şi încercare; incertitudinea de măsurare;
- controlul intern al calităţii încercărilor; materiale de referinţă etc.

Pe parcursul conferinţei se mai organizează:

• în data de 19.09.2013, după prânz:

- UN CURS TRAINMIC®: TRAINING IN METROLOGY IN CHEMISTRY, COORDONAT DE EC-JRC-IRMM (cu eliberarea de certificate TrainMiC(R)), având ca tematică:

- Interlaboratory comparisons (Comparări interlaboratoare)
- Selection and use of reference materials (Selecţia şi utilizarea materialelor de referinţă);

• în data de 20.09.2013, dimineaţa:

- UN CURS LIVE - "ORGANIZING OF A PT SCHEME LIVE" (cu eliberarea de diplome de participare) moderat de către Dr. Piotr Robouch, European Commission, Joint Research Centre, Belgia

• în data de 20.09.2013, după-amiaza:

- O MASĂ ROTUNDĂ cu tematica: - "STATISTICAL METHODS ACCORDING TO ISO 13528. PRESENT AND FUTURE" (Metode statistice în conformitate cu ISO 13528. Prezent şi viitor), moderată de către Prof. Dan Tholen, USA.

Începând cu 14 mai 2013 vă puteţi înscrie on-line sau off-line descărcând formularele de înregistrare.

Mai multe informaţii: http://www.pt-conf.org/

AL 14-LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL AL GESTIONĂRII ŞI DEPOZITĂRII DEŞEURILOR
30 SEPTEMBRIE - 4 OCTOMBRIE 2013, SARDINIA, ITALIA

Ediţia din 2013 a Simpozionului va avea loc în Forte Village Resort din S. Margherita di Pula (Cagliari, Italia) şi se preconizează participarea a aproximativ 1000 de delegaţi din zeci de ţări din întreaga lume. Conform tradiţiei, accentul se va pune pe progresele ştiinţei şi tehnologiilor de gestionare a deşeurilor, prin prezentarea unor studii de caz şi prin discutarea principalelor subiecte controversate, prin schimbul de experienţă între diferite ţări.

Programul simpozionului din Sardinia 2013 va cuprinde aproximativ 500 de prezentări orale, postere şi ateliere de lucru selectate din cele peste 750 de rezumate primite din 75 de ţări diferite din întreaga lume.

Sardinia 2013 oferă o oportunitate unică pentru un grup de organizaţii, companii şi instituţii de a-şi promova conceptele şi tehnologiile în următoarele domenii:

- Reciclarea deşeurilor
- Colectarea separată
- Recuperarea energiei
- Pretratare biologică mecanică
- Sisteme de acoperire
- Colectarea şi tratarea levigatului
- Colectarea şi eliminarea biogazului
- Producătorii de echipamente
- Firme de consultanţă
- Firme de servicii de inginerie
- Reciclare

Mai multe informaţii: http://www.sardiniasymposium.it

BREVEȚE DE INVENȚIE

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

POLYMER ALLOY AND PROCESS OF OBTAINING THEREOF

ALIAJ POLIMERIC ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

No./Nr. 122148

Authors/Autori: *Laurenţia Alexandrescu, Victoria Brătulescu, Laurenţiu Bălteanu*

The invention relates to a polymer alloy intended for developing soles for protective footwear and to a process for the production thereof. According to this invention, the polymer alloy is composed of: polyvinyl chloride with a plasticizer absorption of 100%, vulcanized nitrile rubber, recovered from elastomeric waste with particle size of 10 µm...1 mm, plasticizer consisting of dioctyl phthalate, benzoyl peroxide as initiator, calcium stearate as stabilizer for polyvinyl chloride, antioxidant, dilauryl ortho-thio-dipropionate and methyl methacrylate as compatibilizer. The process for producing the polymer alloy consists in that nitrile elastomer waste, cured with benzoyl peroxide as initiator and methyl methacrylate are mixed in an encapsulated mixer for 4...5 minutes, polyvinyl chloride and dioctyl phthalate are added, and stirring is continued for 2...3 min, followed by addition of calcium stearate and dilauryl ortho-thio-dipropionate, mixing for 2 min; after 8...10 min the mixture is discharged and passed into a extruder pelletizer, resulting in cylindrical granules having a size of 2...3 mm, which are further processed by injection into molds of the desired shape.

Invenţia se referă la un aliaj polimeric destinat obţinerii tălpilor specifice încălţămintei de protecţie şi la un procedeu de obţinere a acestuia. Aliajul polimeric conform invenţiei este constituit din: policlorură de vinil cu absorbţie de plastifiant 100%, cauciuc nitrilic vulcanizat, recuperat din deşeuri elastomerice, cu dimensiunea particulei de 10 µm...1 mm, plastifiant constând din dioctilftalat, iniţiator peroxid de benzoil, stabilizator pentru policlorură de vinil stearat de calciu, antioxidant, dilauril orto-tio-dipropionat şi compatibilizator, metacrilat de metil. Procedeul de obţinere a aliajului polimeric constă în aceea că se amestecă într-un malaxor încapsulat deşeuri elastomerice din cauciuc nitrilic, vulcanizat cu iniţiator peroxid de benzoil şi metacrilat de metil, timp de 4...5 min, se adaugă policlorură de vinil şi dioctilftalat, continuând amestecarea timp de 2...3 min, după care se adaugă stearat de calciu şi dilauril orto-tio-dipropionat, malaxându-se timp de 2 min, după 8...10 min amestecul rezultat fiind evacuat şi trecut într-un extruder granulator, din extruder rezultând granule cilindrice, având o dimensiune de 2...3 mm, care se prelucrează în continuare prin injecţie în matriţe cu forma necesară în utilizare.

ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 122148

Acordat în temeiul Legii nr. 64/1991 privind brevetele de invenție, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 641, din 30 August 2007.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE, BUCUREȘTI, RO

Titlul invenției: ALIAJ POLIMERIC ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Inventatori: ALEXANDRESCU LAURENȚIA, BUCUREȘTI, RO; BRĂTULESCU VICTORIA, BUCUREȘTI, RO; BĂLTEANU LAURENȚIU, BUCUREȘTI, RO

Director General

INFORMAȚII UTILE

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

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

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

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

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE

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

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

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

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

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

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

Determining pH value and difference number of aqueous extract – finished leathers; auxiliary materials for the leather industry; rubber ingredients
Determinarea valorii pH si a cifrei de diferenta a extractului apos – piei finite; materiale auxiliare pentru industria de pielarie; 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 substantelor extractibile cu solventi – piei finite si produse colagenice; cauciuc vulcanizat
Determining water solluble substances – Finished leathers
Determinarea substantelor solubile în apa – Piei finite
Determining tanning substances – Synthetic and vegetable tans
Determinarea substantelor tanante – Tananti sintetici si vegetali
Determining fat substances content – Sulphated oils
Determinarea continutului în substante grase – Uleiuri sulfatate
Determining ash – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea cenusii – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
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 umiditatii si a continutului de materii volatile – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determining dry substance content – Auxiliary materials for the leather industry; Rubber ingredients; Adhesives for footwear
Determinarea continutului de substanta uscata – Materiale auxiliare pentru industria de pielarie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încaltaminte
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, talpi de cauciuc, fete de încaltaminte de cauciuc
Determining outstanding total matter content – Used waters in the leather industry
Determinarea continutului de materii totale în suspensie – Ape uzate din industria de pielarie

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ŞI GAZOASA

Determining certain azo dyes by high performance chromatography – Finished leathers
Determinarea anumitor coloranti azoici prin cromatografie de înalta performanta – Piei finite
Determining pentachlorophenol content – Finished leathers
Determinarea continutului de pentaclorfenol – Piei finite
Determining formaldehyde content – Finished leathers
Determinarea continutului de formaldehida – Piei finite

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

Identifying PVC by infrared spectrometry – Footwear soles
Identificarea PVC prin spectrometrie în infrarosu – Talpi încaltaminte

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

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

Determining acid ions and organic substances in water: determining nitrites, azotates, total cyanides, acid ion surface agents, non-ionic surface agents, phenyl index, fluorine, phosphates, sulphates, sulphides
Determinarea ionilor acizi si a substantelor organice din apa: determinarea nitritilor, azotatilor, cianurile totale, agenti de suprafata ioni acizi, agenti de suprafata neionici, indicele de fenil, fluor, fosfati, sulfati; sulfuri
Determining basic ions and organic substances in water: arsenic, aluminum, chrome VI, mercury, ammonium
Determinarea ionilor bazici si a substantelor organice din apa: arsenic, aluminiu, crom VI, mercur, amoniu

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

LEATHER TESTS
ÎNCERCARI PENTRU PIELE

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

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INSTRUCŢIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

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

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

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

Autori. Se preferă numele complet al autorilor (Centrat, font TNR 10), împreună cu afilierea (instituţia), oraşul, ţara şi adresa de email (Centrat, font TNR 9). Se va indica autorul pentru corespondenţă cu adresa completă.

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

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

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

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

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

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

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

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

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

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

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