

# REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

Leather and Footwear Journal

September / Septembrie 2015  
Volume / Volumul 15  
Issue / Ediția 3

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



### AIMS AND SCOPE

*REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE* aims to present 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 St., 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), Elsevier's Compendex and SCOPUS, EBSCO, CiteFactor and AcademicKeys.

### 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 Lucrețiu Pătrășcanu St., sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

Site: <http://revistapielarieincaltaminte.ro>

Page Facebook: <http://www.facebook.com/LeatherFootwearJournal>

### SCOP ȘI OBIECTIVE

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

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

### SUPPORT ȘI SPONSORIZARE

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

### COPYRIGHT

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

### INDEXARE

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

### ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte  
CUI 9342821

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

### CORRESPONDENȚĂ

Editor Șef – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

Website: <http://revistapielarieincaltaminte.ro>

Facebook page: <http://www.facebook.com/LeatherFootwearJournal>

**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. Todorka Gancheva VLADKOVA**University of Chemical Technology and Metallurgy,  
Bld. Kliment Ohridsky 8, Sofia, 1756, Bulgaria  
e-mail: tgv@uctm.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 Șos. Panduri, 050663, sector 5,  
Bucharest, Romania  
Tel.: +40 21 4103178/125  
e-mail: z\_moldovan@yahoo.com**Prof. Dr. Wuyong CHEN**National Engineering Laboratory for Clean Technology of  
Leather Manufacture,  
Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, P. R. China  
Tel: +86-(0)28-85404462; +86-28-85405840  
Fax: +86-28-85405237  
e-mail: wuyong.chen@163.com**Prof. Dr. Aurelia MEGHEA**University "Politehnica" of Bucharest  
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania  
Tel.: +40 021 212 99 52  
e-mail: a\_meghea@chim.upb.ro**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 Tourism  
152 Calea Victoriei, sector 1, 010096,  
Bucharest, Romania  
Tel. +4021/2025158; Fax: +4021/2025159  
e-mail: Mariana\_Voicu@minind.ro**Dipl. Eng. Dorel ACSINTE**Director of S.C PIELOREX S.A.  
President of Romanian Leather and Fur Producers Association,  
APPBR  
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania  
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018  
e-mail: pielorexsa@yahoo.com, appb.ro@gmail.com**Prof. Dr. Aura MIHAI**"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: amihai@tex.tuiasi.ro**Assoc. Prof. 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**

<b>Claudiu ȘENDREA</b> <b>Elena BADEA</b> <b>Ioana STĂNCULESCU</b> <b>Lucreția MIU</b> <b>Horia IOVU</b>	Dose-dependent effects of gamma irradiation on collagen in vegetable tanned leather by mobile NMR spectroscopy	Studiul efectului dozei de radiații gamma asupra colagenului din pielea tăbăcită vegetal utilizând spectroscopia RMN	L'effet de l'irradiation gamma sur le collagène du cuir à tannage végétal en utilisant la spectroscopie RMN	<b>139</b>
<b>Yuguo FENG</b> <b>Ting LI</b> <b>Jianxin WU</b> <b>Bo XU</b> <b>Wuyong CHEN</b> <b>Jin ZHOU</b>	Safety assessment of shoes fit for driving	Evaluarea siguranței încălțămintei potrivite pentru șofat	Évaluation de la sécurité des chaussures adaptées à la conduite	<b>151</b>
<b>Nan ZHOU</b> <b>Jin ZHOU</b> <b>Luming YANG</b> <b>Wuyong CHEN</b>	Investigation of the effect of varied schoolbag weight on the health of primary students: a quantitative plantar pressure study	Studiul influenței greutății variabile a ghiozdanului asupra sănătății elevilor: o analiză cantitativă a presiunii plantare	Étude de l'influence du poids variable du cartable sur la santé des étudiants: une analyse quantitative de la pression plantaire	<b>159</b>
<b>Rodica Roxana CONSTANTINESCU</b> <b>Gabriel ZĂINESCU</b> <b>Daniela Simina ȘTEFAN</b> <b>Carmen SÎRBU</b> <b>Petre VOICU</b>	Protein biofertilizer development and application on soybean cultivated degraded soil	Obținerea unui biofertilizator proteic și aplicarea acestuia pe sol degradat cultivat cu soia	L'obtention et l'application d'un biofertilisant protéique sur les sols dégradés cultivés avec soja	<b>169</b>
<b>Jinwei ZHANG</b> <b>Fan CHENG</b> <b>Zhengwu AI</b> <b>Wuyong CHEN</b>	The synthesis and application of phosphorus-nitrogen flame retardant retanning agent	Sinteza și aplicarea unui agent de retăbăcire pe bază de fosfor și azot cu proprietăți ignifuge	La synthèse et l'application d'un agent de retannage à base de phosphore-azote avec des propriétés ignifuges	<b>179</b>
<b>Wei TIAN</b> <b>Jing DU</b> <b>Keyong TANG</b> <b>Fang WANG</b> <b>Kang ZHAO</b> <b>Mădălina ALBU</b>	Effects of stress state while dried on leather mechanical properties	Influența tensiunii asupra proprietăților mecanice ale pielii în stare uscată	L'influence de la pression sur les propriétés mécaniques du cuir sec	<b>189</b>
	European Research Area	Spațiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	<b>203</b>
	National and International Events	Evenimente interne și internaționale	Événements nationaux et internationaux	<b>205</b>
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	<b>212</b>

# DOSE-DEPENDENT EFFECTS OF GAMMA IRRADIATION ON COLLAGEN IN VEGETABLE TANNED LEATHER BY MOBILE NMR SPECTROSCOPY

## STUDIUL EFECTULUI DOZEI DE RADIAȚII GAMMA ASUPRA COLAGENULUI DIN PIELEA TĂBĂCITĂ VEGETAL UTILIZÂND SPECTROSCOPIA RMN

Claudiu ȘENDREA<sup>1,2\*</sup>, Elena BADEA<sup>1,3</sup>, Ioana STĂNCULESCU<sup>4,5</sup>, Lucreția MIU<sup>1</sup>, Horia IOVU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research and Development Institute for Textile and Leather (INCDTP), ICPI Division, Ion Minulescu 93, 031215 Bucharest, Romania

<sup>2</sup>Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University Politehnica of Bucharest, 1-7 Polizu Str., 011061 Bucharest, Romania

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Craiova, 107 Calea Bucuresti, 200512 Craiova, Romania

<sup>4</sup>Horia Hulubei National Institute for Physics and Nuclear Engineering (HH-IFIN), Radiation Processing Center, Magurele, Romania

<sup>5</sup>University of Bucharest, Department of Physical Chemistry, 4-12 Regina Elisabeta Av., Bucharest, Romania

### DOSE-DEPENDENT EFFECTS OF GAMMA IRRADIATION ON COLLAGEN IN VEGETABLE TANNED LEATHER BY MOBILE NMR SPECTROSCOPY

**ABSTRACT.** The dose dependent effect of gamma irradiation on collagen in vegetable tanned leather was studied by unilateral nuclear magnetic resonance (NMR). Examination of the irradiated samples after 1 week of treatment revealed variations of both spin-lattice ( $T_1$ ) and spin-spin ( $T_2$ ) proton relaxation times. To evaluate the long-term effects of gamma irradiation, the irradiated samples were further exposed to accelerated ageing at 40°C and weekly alternate 30% and 75% relative humidity (RH) for 12 weeks. The synergistic action of temperature and relative humidity caused distinct variations of both  $T_1$  and  $T_2$  relaxation times suggesting distinct modifications within the collagen fibril structure. Structural variations were attributed to cross-linking, the prevalent pattern at 25 kGy dose, while polypeptide chain scission was shown to be prevailing at higher doses.

**KEY WORDS:** collagen, vegetable tanned leather, gamma irradiation, unilateral NMR

### STUDIUL EFECTULUI DOZEI DE RADIAȚII GAMMA ASUPRA COLAGENULUI DIN PIELEA TĂBĂCITĂ VEGETAL UTILIZÂND SPECTROSCOPIA RMN

**REZUMAT.** S-a studiat efectul dozei de iradiere gamma asupra colagenului din pielea tăbăcită vegetal prin rezonanță magnetică nucleară unilaterală (RMN). Examinarea probelor iradiate după 1 săptămână de tratament a indicat variații atât ale timpilor de relaxare a protonilor spin-rețea ( $T_1$ ), cât și a celor spin-spin ( $T_2$ ). Pentru a evalua efectele pe termen lung ale iradierii gamma, probele iradiate au fost expuse în continuare la îmbătrânire accelerată la 40°C și s-a alternat săptămânal umiditatea relativă (UR) în intervalul 30%-75% timp de 12 săptămâni. Acțiunea sinergică a temperaturii și umidității relative a produs modificări distincte ale timpilor de relaxare  $T_1$  și  $T_2$ , sugerând modificări distincte în structura fibrilelor de colagen. Până la doze de 25 kGy mecanismul predominant a fost reticularea, în timp ce la doze mai mari a predominat scindarea lanțului polipeptidic.

**CUVINTE CHEIE:** colagen, piele tăbăcită vegetal, iradiere gamma, RMN unilaterală

### L'EFFET DE L'IRRADIATION GAMMA SUR LE COLLAGÈNE DU CUIR À TANNAGE VÉGÉTAL EN UTILISANT LA SPECTROSCOPIE RMN

**RÉSUMÉ.** On a étudié l'effet de la dose d'irradiation gamma sur le collagène du cuir à tannage végétal par la résonance magnétique nucléaire unilatérale (RMN). L'analyse des échantillons irradiés après 1 semaine de traitement a montré des variations des temps de relaxation des protons spin-réseau ( $T_1$ ) et spin-spin ( $T_2$ ). Pour évaluer les effets à long terme de l'irradiation gamma, les échantillons irradiés ont été davantage exposés à un vieillissement accéléré à 40°C et on a modifié chaque semaine l'humidité relative (HR) entre 30% à 75% pendant 12 semaines. L'action synergique de la température et l'humidité relative ont produit des changements distincts dans les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , ce qui suggère des changements distincts dans la structure des fibrilles de collagène. À la dose de 25 kGy le mécanisme prédominant était la réticulation, tandis qu'aux doses plus élevées le clivage de la chaîne polypeptidique a été prédominant.

**MOTS-CLÉS:** collagène, cuir tanné végétal, irradiation gamma, RMN unilatérale

## INTRODUCTION

Historical and archaeological leather objects, and artefacts are an infinite source of information of historical and cultural interest; they represent repositories of tangible-intangible cultural heritage

## INTRODUCERE

Obiectele istorice și arheologice, precum și artefactele din piele sunt o sursă infinită de informații de interes istoric și cultural; acestea reprezintă depozite inestimabile de valori culturale tangibile și

\* Correspondence to: Claudiu ȘENDREA, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, sector 3, 031215 Bucharest, e-mail: claudiuendrea@yahoo.com

and illustrate the evolution of social customs, habits, aesthetics and technology, but also the perpetuation of popular and religious traditions. It is vital therefore that these materials and artefacts remain well preserved.

Old leather is a biomaterial composed of animal hides that have been chemically treated mainly by tanning to increase chemical and physical durability over time and confer desired handling and working characteristics. The tanning procedure permanently alters the chemical structure of the collagen. The tannin molecules stabilise the collagen matrix by linking to the amino acid chains via hydrogen and/or covalent bonding, depending on the tannin type [1]. The oldest system of tanning relies on the chemical action of vegetable extracts containing tannins, while tanning with chromium salts was introduced at the end of the 19<sup>th</sup> century. The vegetable tannins are natural polyphenols; the chemical structure of this group of compounds was described by HPLC-ESI-MS/MS method [2]. Tannins act by displacing the hydrogen bonded water on the collagen molecule and consolidating the collagen fibre network of the dermis. By taking up most of the available hydrogen bonding sites of collagen, the tannins promote dehydration and consequently cross-linking, resulting in a material more stable against temperature changes, water resistant, and much more durable than the raw animal hide. However, natural polymers such as collagen are intrinsically degradable. Biodegradation is due to insects and microorganisms like bacteria or fungi for which collagen is an excellent nutrient. Water, oxygen, polluting gases from the atmosphere, acids (e.g. from soil in the case of buried objects or those produced into the leather during its ageing), temperature, and light are aggressive agents inducing structural modification by converting collagen into gelatin and causing polypeptide chain scission. Not rarely biological, physical and chemical deterioration factors synergistically act and accelerate the degradation kinetics. In fact, the variety of biodeterioration phenomena observed on collagen materials of cultural heritage is determined

intangibile, ilustrând evoluția cutumelor sociale, a obiceiurilor, esteticii și tehnologiei, dar și perpetuarea tradițiilor populare și religioase. Prin urmare, este esențial ca aceste materiale și obiecte să fie bine conservate și transmise generațiilor viitoare.

Pielea veche este un biomaterial realizat din piei de origine animală care au fost tratate chimic, în principal prin tăbăcire, pentru a le crește durabilitatea chimică și fizică în timp și pentru a le conferi proprietățile tactile și caracteristicile de folosință dorite. Procesul de tăbăcire modifică permanent structura chimică a collagenului. Moleculele taninului stabilizează matricea de collagen prin legarea la lanțurile de aminoacizi prin legături de hidrogen și/sau covalente, în funcție de tipul de tanin [1]. Unul dintre cele mai vechi sisteme de tăbăcire se bazează pe acțiunea chimică a extractelor vegetale care conțin taninuri, în timp ce tăbăcirea cu săruri de crom a fost introdusă ca procedeu de prelucrare a pieilor la sfârșitul secolului al XIX-lea. Taninurile vegetale sunt polifenoli naturali; structura chimică a acestei grupe de compuși poate fi identificată prin metoda HPLC-ESI-MS/MS [2]. Taninul acționează prin deplasarea apei legate prin legături de hidrogen de molecula de collagen și prin consolidarea rețelei de fibre de collagen din dermă. Prin ocuparea celor mai multe poziții disponibile pentru legăturile de hidrogen, tăbăcirea facilitează deshidratarea și în consecință reticularea collagenului, având ca rezultat un material mai stabil la schimbările de temperatură, rezistent la apă și la acțiunea microorganismelor deci mult mai durabil decât pielea brută. Cu toate acestea, polimerii naturali precum collagenul sunt materiale supuse proceselor de biodegradare. Biodegradarea se datorează insectelor și microorganismelor cum ar fi bacteriile sau funghi. Pentru acestea, collagenul este un nutrient excelent. Apa, oxigenul, gazele poluante din atmosferă, acizii (de exemplu, acizii din sol în cazul obiectelor îngropate, sau cei produși în piele în timpul îmbătrânirii), temperatura și lumina sunt agenți agresivi care induc modificări structurale prin transformarea collagenului în gelatină și care provoacă scindarea lanțurilor polipeptidice. Nu rareori factorii de deteriorare biologică și fizico-chimică acționează sinergic accelerând viteza de degradare. De fapt, varietatea fenomenelor de biodegradare observate

by several factors, such as the chemical composition and nature of the material itself, the climate and exposure of the object, in addition to the manner and frequency of surface cleaning and housekeeping in museums, archives and libraries. The degradation of leather, which is mainly composed of collagen, is in fact a complex process, which involves the chemical oxidative deterioration of amino acid chains and hydrolytic cleavage of the peptide structure.

Different methods against biodeterioration have been established and used, especially those based on antifungal and antibacterial products, either synthetic or natural, as well as on anoxic treatments and fumigation with gases (e.g. ethylene oxide). Recently, due to a number of advantages, gamma irradiation was taken in consideration as a low-cost method for mass disinfections and conservation purposes. For example, gamma irradiation treatment associates no risk for the operator, restorer, curator, visitor, or environment; no toxic or radioactive residues remain in the treated item; excellent efficiency is extended to the whole inner volume based on the excellent penetration of gamma radiation; large amounts of objects can be treated simultaneously in a short time [3]. This treatment, however, may affect the structural and mechanical properties of materials because the dose required to annihilate the microorganisms is rather high. Therefore, a systematic research is needed to investigate the effects of gamma irradiation on collagen materials.

The present investigation has been undertaken with the object of obtaining new information on the effect of gamma irradiation on collagen in vegetable tanned leather. Such information, besides being of theoretical interest, is of practical importance with respect to the increasing use of ionizing radiation for the treatment of historical collagenous materials such as leather, parchment, bones and mummies. So far, only few studies concerning the effect of gamma irradiation on fibrillar collagen from bone and rat-tail tendon were reported [4-6]. Recently the

la materialele colagenice din patrimoniul cultural este determinată de mai mulți factori, cum ar fi compoziția chimică și natura materialului însuși, microclimatul în care au fost depozitate și/sau expuse, precum și modul și frecvența de curățare superficială și eventualele tratamente de conservare aplicate. Degradarea pielii, care este compusă în principal din colagen, este un proces complex, care implică deteriorarea oxidativă a lanțurilor de aminoacizi și scindarea hidrolitică a structurii peptidice.

De-a lungul timpului au fost utilizate diferite mijloace de combatere a biodegradării, în special cele bazate pe utilizarea produselor antifungice și antibacteriene, sintetice sau naturale, precum și tratamentele anoxice și de fumigație cu gaze (de exemplu, oxid de etilenă). Ca urmare a unei serii de avantaje, iradierea cu radiații gamma a fost recent reconsiderată, aceasta fiind o metodă necostisitoare, adecvată pentru decontaminarea în masă a colecțiilor. De exemplu, tratamentul prin iradiere gamma nu se asociază cu riscuri pentru operatori, restauratori, curatori, vizitatori sau pentru mediul înconjurător; nu produce reziduuri toxice sau radioactive în elementul tratat; tratamentul este eficient în întregul volum datorită capacității de penetrare a radiațiilor gamma; cantități mari de obiecte pot fi tratate simultan; timpul de tratare este scurt [3]. Acest tratament poate însă afecta proprietățile structurale ale materialelor, doza necesară pentru a anihila fungi, bacterii, larve, insecte fiind relativ ridicată. De aceea, este necesară o cercetare minuțioasă a efectelor iradierii cu radiații gamma asupra materialelor pe bază de colagen precum pielea și pergamentul.

Rezultatele ce vor fi prezentate în această lucrare fac parte dintr-un studiu amplu al cărui scop constă în obținerea de noi informații privind efectul radiațiilor gamma asupra colagenului din pielea tăbăcită vegetal. Astfel de informații, pe lângă faptul că sunt de mare interes teoretic, au și o importanță practică în ceea ce privește utilizarea tot mai frecventă a radiațiilor ionizante pentru decontaminarea materialelor colagenice istorice, cum ar fi pielea, pergamentul, oasele și mumiile. Până în prezent, au fost raportate doar câteva studii privind efectul

gamma irradiation effects on the colour and texture of parchment documents was reported and the maximum gamma radiation dose ( $D_{max}$ ) that could guarantee parchment documents decontamination treatment, without significant alteration of their physical properties was estimated [7]. However, no studies on collagen in leather have yet been reported. The present work focused on the dose-dependent effect of gamma irradiation on collagen in leather obtained by tanning calf hides with condensed tannins (i.e. quebracho wood and mimosa bark commercial extracts). Moreover, the leather samples exposed to irradiation were then subjected to accelerated ageing to explore the long-term effect of gamma irradiation, too. Some of us have reported that denaturation of collagen induces modifications of the structure that can be followed by proton relaxation time determination [8, 9]. This paper presents both  $T_1$  relaxation time, also called spin-lattice, and  $T_2$  spin-spin relaxation time measured by the unilateral Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique, to evaluate the dose dependences of structural changes occurring in collagen within short- and long-time periods after gamma irradiation treatment. For this purpose, the irradiated leather samples were exposed to accelerated ageing at 40°C and weekly alternate 30% and 75% relative humidity (RH) for 12 weeks.

This is the very first time when unilateral NMR is applied to achieve a characterisation of the effect of gamma irradiation on molecular water-collagen interaction in vegetable tanned leather.

## EXPERIMENTAL

### Materials

New vegetable tanned leathers were prepared from calf hides with mimosa-bark and quebracho-wood commercial extracts using a method based on a traditional recipe [10] developed at the National Research and Development Institute for Textile and

iradierii cu radiații gamma asupra colagenului fibrilar din oase și din tendon (din coadă de șobolan) [4-6]. Recent, s-au raportat efectele iradierii gamma asupra culorii și texturii documentelor pe suport de pergament și s-a estimat doza maximă de radiații gamma ( $D_{max}$ ), care să garanteze un tratament de decontaminare eficient fără alterarea semnificativă a proprietăților fizice ale documentelor [7]. Cu toate acestea, nu au fost încă raportate studii privind colagenul din pielea tăbăcită. În lucrarea de față s-a urmărit efectul dozei de radiații gamma asupra colagenului din pielea de vițel tăbăcită cu taninuri condensate, și anume extracte tanante comerciale de quebracho și mimosa. Mai mult decât atât, probele de piele expuse la iradiere au fost apoi supuse la tratamente de îmbătrânire accelerată (40°C, UR 30% și 75%, alternând săptămânal umiditatea relativă (UR) între 30% și 75%, timp de 12 săptămâni) pentru a explora efectul pe termen lung al iradierii. Unii dintre autorii lucrării au arătat că denaturarea colagenului în pergament și piele induce modificări ale structurii care pot fi relevate prin determinarea timpului de relaxare a protonilor apei legate din structura acestor materiale [8, 9]. Lucrarea de față prezintă variația valorilor timpului de relaxare spin-rețea,  $T_1$ , și a timpului de relaxare spin-spin,  $T_2$ , măsurați prin tehnica de rezonanță magnetică nucleară (RMN) unilaterală, în funcție de doza de radiații gama aplicată și de efectul tratamentului de îmbătrânire artificială.

Acesta este primul studiu bazat pe utilizarea tehnicii de RMN unilaterală în vederea caracterizării efectului radiațiilor gamma asupra interacțiunii apă-colagen la nivel molecular în pielea tăbăcită vegetal.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

S-au realizat piei noi de vițel tăbăcite vegetal cu extracte comerciale de mimoză și quebracho folosind o metodă bazată pe rețete tradiționale [10] pusă la punct la Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Textile și Pielărie, Sucursala ICPI, București. Probele de



Leather, ICPI Division, Bucharest. Quebracho and mimosa leather samples were exposed to  $^{60}\text{Co}$  gamma rays at the IRASM Center for Technological Irradiations of the Horia Hulubei National Institute for Physics and Nuclear Engineering (HH-IFIN), Bucharest. IRASM facility is a category IV gamma irradiator. The radiation doses applied were 10, 25, 50 and 100 kGy with a dose uniformity ratio (DUR) of 1.14. The quebracho leather samples were then used to evaluate the short-time effect of the irradiation treatment by measuring the proton relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  after the treatment. The mimosa leather samples were further exposed to accelerated ageing by heating at 40°C in controlled atmosphere at weekly alternating 30% and 70% RH for 12 weeks and used to evaluate the long-term effect of gamma irradiation. The artificially ageing treatments were carried out with a Binder APT Line KBF-ICH test chamber.

## Method

Unilateral NMR measurements were performed using a cylindrical shape unilateral NMR-MOUSE bar magnet with a frequency of 20.05 MHz. The NMR-MOUSE<sup>®</sup> (Mobile Universal Surface Explorer) is a small portable, non-destructive, single-sided NMR device [11]. The MOUSE equipment was connected to a Bruker-Minispec spectrometer which works as an amplifier in the transmission of radio frequency (RF) pulses and as a preamplifier in reception. This system can measure proton relaxation times  $T_1$  and  $T_2$ . The longitudinal relaxation time  $T_{1r}$ , also called spin-lattice relaxation time, was measured using a saturation recovery sequence with an echo-time of about 25 s. The spin-spin relaxation time  $T_{2\text{eff}}$  was measured using a Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence. The relaxation times were extracted from the experimental data with the help of exponential functions (Figure 1).

piele tăbăcită cu extracte de quebracho și mimosă au fost expuse razelor gamma  $^{60}\text{Co}$  la Centrul de Iradiere Tehnologice IRASM din cadrul Institutului Național de Fizică și Inginerie Nucleară Horia Hulubei (IFIN-HH), București. Echipamentul din cadrul IRASM este un iradiator gamma de categoria IV. Dozele de radiații aplicate au fost de 10, 25, 50 și 100 kGy, cu un raport al uniformității dozei (DUR) de 1,14. Probele de piele tăbăcită cu quebracho au fost apoi folosite pentru a evalua efectul pe termen scurt al tratamentului de iradiere prin măsurarea timpilor de relaxare a protonilor  $T_1$  și  $T_2$  imediat după tratament. Probele de piele tăbăcită cu mimosă au fost expuse în continuare la îmbătrânire accelerată prin încălzire la 40°C în atmosferă controlată, alternându-se săptămânal UR între 30% și 70%, timp de 12 săptămâni și utilizate pentru a evalua efectul pe termen lung al iradierii gamma. Tratamentele de îmbătrânire artificială au fost efectuate cu o cameră de testare Binder APT Line KBF-ICH.

## Metodă

Experimentele au fost realizate cu ajutorul unui echipament NMR-MOUSE sub formă de magnet cilindric cu o frecvență de 20,05 MHz. NMR-MOUSE<sup>®</sup> (Mobile Universal Surface Explorer) este un dispozitiv mic, portabil, care permite analiza probelor și a artefactelor în mod ne-invaziv și nedistructiv [11]. Echipamentul NMR MOUSE a fost conectat la un spectrometru Bruker-Minispec (care funcționează ca un amplificator la transmisia impulsurilor la frecvențe radio (RF) și ca un preamplificator la recepție) pentru măsurarea timpilor de relaxare ai protonilor  $T_1$  și  $T_2$ . Timpul de relaxare longitudinal  $T_{1r}$ , numit și timp de relaxare spin-rețea, a fost măsurat folosind o secvență de recuperare a saturației cu un timp de ecou de aproximativ 25 s. Timpul de relaxare spin-spin  $T_{2\text{eff}}$  a fost măsurat folosind o secvență de impuls Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (Figura 1).

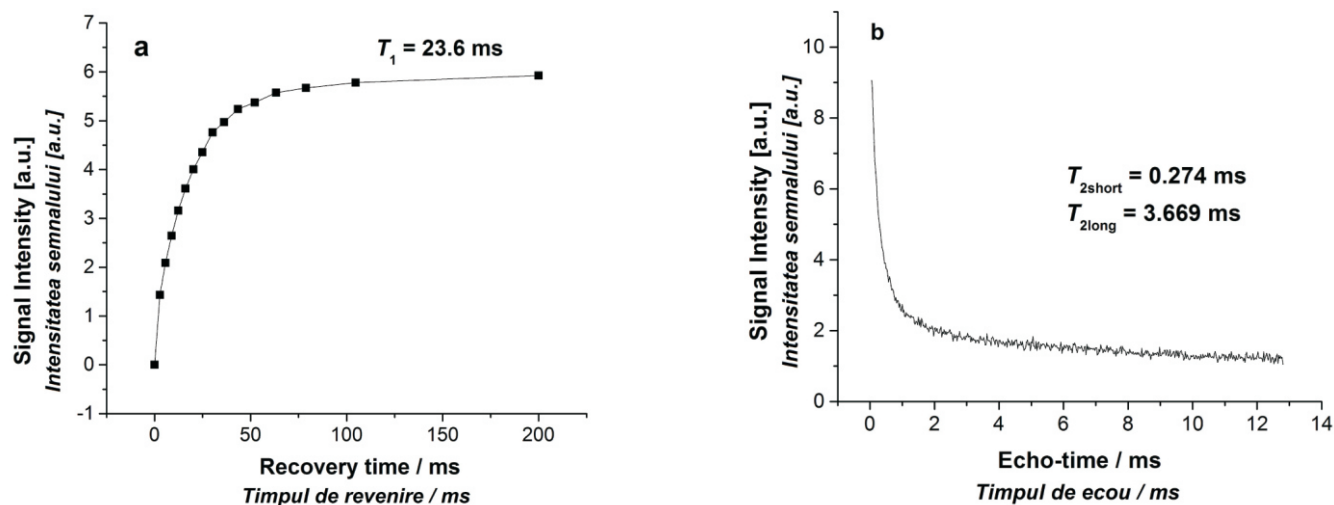


Figure 1. (a) Determination of  $T_1$  spin-lattice relaxation time and (b)  $T_{2\text{eff}}$  spin-spin relaxation time with the help of exponential functions for new quebracho leather

Figura 1. Ilustrarea modului de determinare a (a) timpului de relaxare spin-rețea  $T_1$  și a (b) timpului de relaxare spin-spin  $T_{2\text{eff}}$  cu ajutorul unor funcții exponențiale pentru pielea tăbăcită cu quebracho

## RESULTS AND DISCUSSION

The structure of collagen was studied by various methods commensurate with different levels of its hierarchic organization, from molecules that successively pack into fibrils, to fibres and bundles (Figure 2) [12]. Microfibrils of collagen are composed of tropocollagen (which consists of three polypeptide chains, and each of them having a left-handed helix conformation, twisted together into a right-handed coiled coil and forming a triple helix or "super helix") oriented in parallel bundles which results in structural anisotropy. Water molecules are bound to collagenous tissue and their motion is greatly restricted. The relaxation time is considered to be a measure of the mobility of water in the matrix, varying from about  $10^{-6}$  s for frozen water to 2–3 s for liquid water [13]. Collagen deterioration affects the interactions between water and collagen molecules resulting in the variation of proton relaxation time values. To improve strength and durability, collagen may be cross-linked by chemical (e.g. tanning) or physical methods (e.g. ultraviolet irradiation and dehydrothermal treatments) [14, 15]. However, denaturation, the unwinding of the triple helical structure of the collagen molecule,

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Structura collagenului a fost studiată prin diverse metode adecvate fiecărui nivel de organizare ierarhică în parte, molecule, fibrile și fibre. (Figura 2) [12]. Microfibrilele de collagen sunt compuse prin asocierea longitudinală și transversală a moleculelor de tropocolagen (o moleculă constă din trei lanțuri polipeptidice, fiecare dintre acestea având o conformație elicoidală levogiră, răsucite împreună într-un „șnur” spiralat dextrogir numit triplu helix sau „super-helix”) și sunt orientate paralel, în fascicule, fapt care determină anizotropia specifică materialelor collagenice. Moleculele de apă sunt legate de structura collagenică și mișcarea lor este, prin urmare, foarte limitată. Timpul de relaxare este considerat a fi o măsură a mobilității apei în matricea collagenică, acesta variind de la aproximativ  $10^{-6}$  s în cazul apei în stare solidă până la 2-3 s pentru apa lichidă [13]. Deteriorarea collagenului afectează interacțiunile dintre moleculele de apă și diversele niveluri structurale ale collagenului conducând la variația valorilor timpilor de relaxare ai protonilor. Pentru a-i îmbunătăți rezistența și durabilitatea, collagenul poate fi reticulat prin metode chimice (de exemplu, tăbăcire) sau fizice (de exemplu, iradiere cu raze ultraviolete și tratamente de deshidratare termică) [14, 15]. Cu toate acestea, denaturarea, adică pierderea structurii de triplu helix, reduce semnificativ

markedly reduces its strength and increases the rate of biodegradation by fungal/bacterial enzymes [16, 17].

rezistența materialelor colagenice și le crește susceptibilitatea față de procesele de biodegradare induse de enzimele fungice și bacteriene [16, 17].

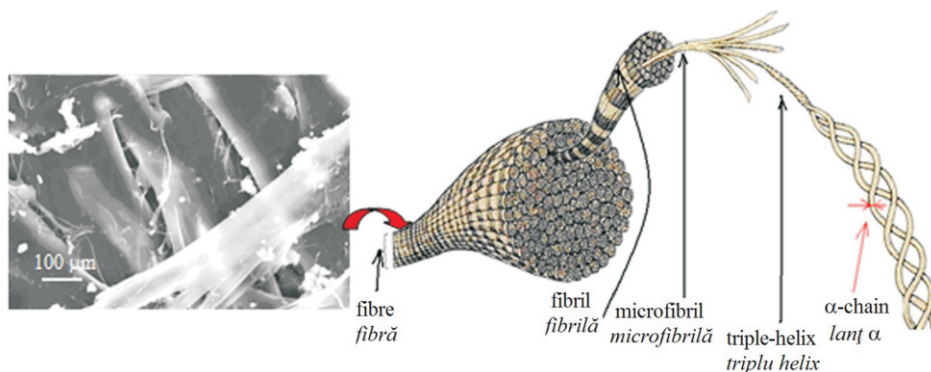


Figure 2. Hierarchical structure of collagen-based materials. Each collagen molecule is a right-handed triple-helix made of three left-handed  $\alpha$ -chains. Collagen molecules aggregate both in lateral and longitudinal directions to form fibrils. Multiple fibrils make up collagen fibres mainly through crosslinking.

*This Figure is reproduced from the online version of Chimica e Industria [12].*

Figura 2. Structura ierarhică a materialelor pe bază de colagen. Fiecare moleculă de colagen este o structură de tip triplu helix dextrogir, compusă din trei lanțuri polipeptidice de tip  $\alpha$ , levogire.

Moleculele de colagen se asociază atât în direcție laterală, cât și longitudinală pentru a forma fibrile.

Mai multe fibrile compun fibrele de colagen, asociindu-se în principal prin reticulare.

*Această figură este reprodusă din versiunea electronică a revistei Chimica e Industria [12].*

### Dose-Dependent Effect of Gamma Radiation. Short-Term Modifications of Collagen-Water Interaction

The recovery of longitudinal component of the water protons magnetisation has been characterised by a single  $T_{1r}$ , whereas we have found that the  $T_2$  exponential decay can be well described by two components:  $T_{2short}$  and  $T_{2long}$  (where  $T_{2short} < T_{2long}$ ). Table 1 lists the  $T_{1r}$ ,  $T_{2short}$  and  $T_{2long}$  values obtained for the quebracho leather samples exposed to increasing doses of gamma irradiation. Interactions of water molecules with complex systems like collagen–ligand (e.g. tannin matrix) are known to influence the structural ordering of both water and proteins. In a ternary system like collagen–tannin–water, alterations in the hydration structure of the macromolecular complex collagen–tannin are expected when structural modifications occur in collagen. The fluctuating cloud of water molecules surrounding polar residues in collagen can be affected by such modifications. In fact, the longitudinal  $T_1$  relaxation time increases as the gamma irradiation dose increases (Figure 3). The increase is

### Efectul dozei de iradiere gamma. Modificări pe termen scurt ale interacțiunii colagen-apă

Timpul de relaxare longitudinal,  $T_1$ , a fost obținut prin fitarea datelor experimentale cu o funcție exponențială, iar timpul de relaxare transversal,  $T_2$ , a fost caracterizat prin două componente:  $T_{2short}$  și  $T_{2long}$  (unde  $T_{2short} < T_{2long}$ ), cu ajutorul altei funcții cu două exponențiale. În Tabelul 1 sunt prezentate valorile  $T_{1r}$ ,  $T_{2short}$  și  $T_{2long}$  obținute pentru probele de piele tăbăcită cu quebracho expuse la doze crescătoare de radiații gamma. Se știe că interacțiunile dintre moleculele de apă cu sisteme complexe precum cele de tipul colagen-ligand (de exemplu, colagen-tanin) influențează geometria structurală atât a apei, cât și a proteinei. Într-un sistem ternar precum cel reprezentat de colagen-tanin-apă, sunt de așteptat modificări în structura de hidratare a complexului macromolecular colagen-tanin ca urmare a modificărilor structurale ale moleculei de colagen. Norul fluctuant al moleculelor de apă din jurul reziduurilor polare din molecula de colagen poate fi afectat de aceste modificări. De fapt, s-a observat că timpul de relaxare longitudinal  $T_1$  crește pe măsură ce

rather low up to a 50 kGy dose (e.g. 10%) and reaches 21% for the 100 kGy dose (Table 1, column 2). The transverse relaxation times  $T_{2\text{short}}$  and  $T_{2\text{long}}$  have been attributed to the bound water and weakly bound water fractions [18, 19] respectively. It was previously showed that the values of  $T_{2\text{short}}$  are more strongly influenced by the nature of the ligand bound to collagen [19]. It is worth mentioning that our recent results clearly demonstrate that  $T_{2\text{short}}$  depends on the tannin type, i.e. condensed or hydrolysable [20]. On the other hand, the results in Table 2 indicate that gamma irradiation treatment does not affect the  $T_{2\text{short}}$  value, whereas  $T_{2\text{long}}$  values display a clear dependence on the gamma irradiation dose. The component  $T_{2\text{long}}$  showed a maximum decrease of 16% for the 25 kGy dose and then increased but without reaching the initial level of the not treated sample. Rodin and Nikerov [21] have attributed the short component  $T_{2\text{short}}$  to the water fractions in microfibrils, while the long component  $T_{2\text{long}}$  was supposed to be associated with water molecules in the interfibrillar space. This later water fraction has more mobile molecules than that the microfibrillar water fraction being thus more susceptible to the variation of the hydration level, i.e. dehydration as a result of the cross-linking or swelling caused by a structural disorganization of the collagen macromolecules (e.g. polypeptide chain scissions) and the subsequent uptake of water [22, 23]. As a consequence, the  $T_{2\text{long}}$  behaviour indicates an increase of cross-links up to 25 kGy dose while polypeptide chain scission predominates at higher doses.

crește doza de iradiere (Figura 3). Creșterea este destul de limitată, aproximativ 10%, până la o doză de 50 kGy, dar ajunge la 21% la doza de 100 kGy (Tabelul 1, coloana 2). Timpii de relaxare transversali  $T_{2\text{short}}$  și  $T_{2\text{long}}$  măsurați în pielea tăbăcită cu quebracho au fost atribuiți apei legate puternic, respectiv apei legate mai slab [18, 19]. Studii precedente au arătat că valorile  $T_{2\text{short}}$  sunt puternic influențate de natura ligandului legat la collagen [19], fapt confirmat de rezultate obținute recent care demonstrează în mod clar că  $T_{2\text{short}}$  depinde de tipul de tanin, făcând posibilă distincția între taninurile de tip condensat și cele hidrolizabile [20]. Pe de altă parte, rezultatele din Tabelul 2 indică faptul că tratamentul cu radiații gamma nu afectează valoarea  $T_{2\text{short}}$ , în timp ce valorile  $T_{2\text{long}}$  indică o dependență clară de doza de iradiere. Componenta  $T_{2\text{long}}$  prezintă o scădere maximă de 16% la o doză de 25 kGy, după care tendința se inversează și  $T_{2\text{long}}$  crește, dar fără a atinge nivelul inițial al probei netratate. Rodin și Nikerov [21] au atribuit componenta scurtă  $T_{2\text{short}}$  fracțiunilor de apă din microfibrile, în timp ce componenta lungă  $T_{2\text{long}}$  a fost corelată cu moleculele de apă din spațiul interfibrilar. Această ultimă fracțiune prezintă molecule cu o mobilitate mai mare decât cele din interiorul microfibrilelor și este mai susceptibilă la variația nivelului de hidratare, de exemplu prin deshidratare în urma reticulării sau prin gonflare cauzată de destabilizarea structurii macromoleculare (de exemplu, prin scindări ale lanțului polipeptidic) care determină crearea mai multor situri de legare a apei [22, 23]. În consecință, comportamentul  $T_{2\text{long}}$  indică prevalența proceselor de reticulare până la o doză de 25 kGy, în timp ce la doze mai mari predomină scindările lanțului polipeptidic.

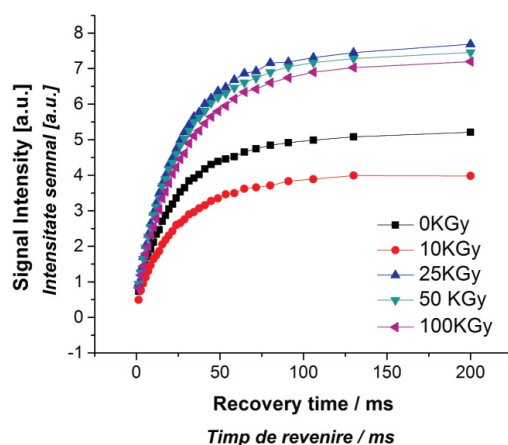


Figure 3. Variation of spin-lattice relaxation time  $T_1$  as a function of gamma irradiation dose in quebracho tanned leather  
Figura 3. Variația timpului de relaxare spin-rețea  $T_1$  în funcție de doza de iradiere gamma în pielea tabăcită cu quebracho

### Dose-Dependent Effect of Gamma Radiation. Long-Term Modifications of Collagen-Water Interaction

Table 2 lists the  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  and  $T_{2\text{long}}$  values obtained for the mimosa leather samples exposed to increasing doses of gamma irradiation and then subjected to accelerated ageing at 40°C and weekly alternating 30% and 70% RH for 12 weeks. The general trend observed for  $T_1$  is represented by a rather limited increase which reaches its maximum (10%) for the 25 kGy dose (Table 2, column 2). The less influential dose is 10 kGy with a  $T_1$  variation of 3%. Again, the short component  $T_{2\text{short}}$  of the spin-spin relaxation time is affected neither by the gamma irradiation long-term effect, nor by accelerated ageing treatment. On the contrary, the long component  $T_{2\text{long}}$  displays a more complex behaviour: it slightly increases in the sample exposed to the lowest gamma irradiation dose, then decreases for 25 kGy dose (e.g. 8%) and shows almost no variation for the highest doses, i.e. 50 and 100 kGy. The slight increase could be attributed to a slight hydration effect caused by the accelerated ageing treatment. This is very likely due to a less effective cross-linking induced by low irradiation doses. The significant decrease of  $T_{2\text{long}}$  for the sample exposed to 25 kGy confirms that the maximum concentration of cross-links is reached at this dose, whereas the polypeptide chain scission becomes the prevailing deterioration pattern for higher irradiation doses, i.e. 50 and 100 kGy, as also suggested by the increase of the longitudinal relaxation times  $T_1$ .

### Efectul dozei de iradiere gamma. Modificări pe termen lung ale interacțiunii colagen-apă

Tabelul 2 prezintă valorile  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  și  $T_{2\text{long}}$  obținute pentru probele de piele tăbăcită cu mimoză expuse la doze crescătoare de radiații gamma și apoi supuse tratamentului de îmbătrânire accelerată. Tendința generală observată pentru  $T_1$  este aceea a unei creșteri relativ limitate, care atinge maximum (10%) la o doză de 25 kGy (Tabelul 2, coloana 2). Doza mai puțin influentă este cea de 10 kGy care induce o variație a  $T_1$  de numai 3%. Și în acest caz, componenta scurtă a timpului de relaxare spin-spin,  $T_{2\text{short}}$ , nu este afectată tratamentul combinat de iradiere cu radiații gamma și de îmbătrânire accelerată. Pe de altă parte, componenta lungă  $T_{2\text{long}}$  prezintă un comportament complex: crește ușor la proba expusă la cea mai mică doză de iradiere gamma, scade în cazul unei doze de 25 kGy (8%) și apoi crește, rămânând aproape invariabilă la dozele maxime, respectiv 50 și 100 kGy. Ușoara creștere inițială ar putea fi datorată unui efect de hidratare ușoară cauzat de tratamentul de îmbătrânire accelerată, hidratare favorizată de reticulări mai puțin eficiente induse de dozele mici de iradiere. Scăderea mai semnificativă a  $T_{2\text{long}}$  în cazul probei expuse la 25 kGy confirmă faptul că la această doză de iradiere se obține concentrația maximă de legături încrucișate. Creșterea timpilor de relaxare longitudinali  $T_1$  sugerează un mecanism prevalent de deteriorare prin scindarea lanțului polipeptidic la doze de iradiere mai mari, adică 50 și 100 kGy.

Table 1: Variation of  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  and  $T_{2\text{long}}$  relaxation times of collagen in quebracho leather as a function of gamma irradiation dose after the irradiation treatment

Tabelul 1: Variația timpilor de relaxare  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  și  $T_{2\text{long}}$  ai colagenului din pielea tăbăcită cu quebracho în funcție de doza de radiații gamma

Dose (kGy) Doză (kGy)	$T_1$ (ms)	$T_{2\text{short}}$ (ms)	$T_{2\text{long}}$ (ms)
0	23.06 ± 0.35	0.274 ± 0.010	3.669 ± 0.236
10	24.25 ± 0.13	0.275 ± 0.006	3.291 ± 0.144
25	25.14 ± 0.90	0.280 ± 0.007	3.066 ± 0.225
50	25.25 ± 0.07	0.277 ± 0.002	3.441 ± 0.249
100	27.95 ± 0.78	0.281 ± 0.007	3.423 ± 0.444

Table 2: Variation of  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  and  $T_{2\text{long}}$  relaxation times of collagen in mimosa leather as a function of gamma irradiation dose after the accelerated ageing treatment (12 weeks at 40°C and weekly alternating 30% and 70% RH)

Tabelul 2: Variația timpilor de relaxare  $T_1$ ,  $T_{2\text{short}}$  și  $T_{2\text{long}}$  ai colagenului din pielea tăbăcită cu mimosa în funcție de doza de iradiere gamma după îmbătrânire accelerată (12 săptămâni la 40°C și alternând săptămânal RH la 30% și 70%)

Dose (kGy) Doză (kGy)	$T_1$ (ms)	$T_{2\text{short}}$ (ms)	$T_{2\text{long}}$ (ms)
0	17.20 ± 0.57	0.281 ± 0.006	2.327 ± 0.109
10	17.84 ± 1.09	0.282 ± 0.002	2.373 ± 0.015
25	19.04 ± 0.77	0.272 ± 0.006	2.138 ± 0.161
50	18.61 ± 0.59	0.274 ± 0.004	2.321 ± 0.100
100	18.17 ± 0.06	0.270 ± 0.006	2.375 ± 0.900

## CONCLUSIONS

New vegetable tanned leather was exposed to increasing doses of gamma irradiation ranging from 10 to 100 kGy. The dose-dependent effect of gamma irradiation on collagen in leather was investigated by unilateral NMR using a portable NMR MOUSE equipment. Examination of irradiated samples after the treatment revealed variations of both spin-lattice ( $T_1$ ) and spin-spin ( $T_2$ ) proton relaxation times:  $T_1$  monotonously increased with increasing of dose, while  $T_{2\text{long}}$  showed a minimum for the 25 kGy irradiation dose. To evaluate the long-term effect of gamma irradiation, the irradiated samples were further exposed to accelerate ageing at 40°C and weekly alternate 30% and 75% relative humidity (RH) for 12 weeks. The synergistic action of temperature and relative humidity caused distinct variations of both  $T_1$  and  $T_{2\text{long}}$  relaxation times.  $T_{2\text{long}}$  showed a minimum at 25 kGy and a maximum at 100 kGy suggesting distinct modifications within the collagen fibril structure by cross-linking and hence dehydration at 25 kGy, and polypeptide chain destabilisation resulting in a very likely increasing of the swelling capacity, at higher doses. Moreover,  $T_1$  displayed an increase up to 25 kGy dose and then slightly decreased. These results suggest that a critical level of

## CONCLUZII

Pielea nouă tăbăcită vegetal a fost expusă la doze crescătoare de radiații gamma: 10, 25, 50 și 100 kGy. Efectul dozei de radiații gamma asupra colagenului din piele a fost investigat prin RMN unilaterală utilizând un dispozitiv portabil NMR-MOUSE. Examinarea probelor iradiate imediat după tratament a relevat variații ale timpilor de relaxare ai protonilor spin-rețea ( $T_1$ ) și spin-spin ( $T_2$ ):  $T_1$  a crescut monoton odată cu creșterea dozei, în timp ce  $T_{2\text{long}}$  a prezentat o valoare minimă la doza de 25 kGy. Pentru a evalua efectul pe termen lung al radiațiilor gamma, probele iradiate au fost expuse în continuare la îmbătrânire accelerată la 40°C cu alternarea săptămânală a umidității relative (UR) la 30% și la 75%, timp de 12 săptămâni. Acțiunea sinergică a temperaturii și a umidității relative a determinat variații ale timpilor de relaxare  $T_1$  și  $T_{2\text{long}}$ .  $T_{2\text{long}}$  a prezentat o valoare minimă la 25 kGy și una maximă la 100 kGy sugerând modificări distincte în structura fibrilelor de colagen, și anume reticulare și, implicit, deshidratare la 25 kGy, și scindarea lanțului polipeptidic (care a dus la o creștere a capacității de gonflare) la doze mai mari. Mai mult decât atât,  $T_1$  a prezentat un comportament dual, crescând până la doza de 25 kGy și apoi scăzând ușor. Aceste rezultate sugerează cu mare probabilitate un nivel critic de iradiere corespunzător

structural modifications is reached at 25 kGy irradiation dose.

#### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the national project PN 09 10 03 13, "Study of Collagen-Based Artefact Deterioration Using Nuclear Magnetic Resonance Techniques and Equipment", national project TEXLECONS 213/2012, "Improvement of Occupational Environment Quality in Cultural Heritage Deposits. Validation of Gamma Irradiation Treatment of Textile and Leather Cultural Goods", and the Sectorial Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 POSDRU/159/1.5/S/132395.

dozei de 25 kGy, nivel la care se înregistrează modificările structurale cele mai evidente.

#### Mulțumiri

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național PN 09 10 03 13 „Studiul deteriorării artefactelor pe bază de colagen utilizând tehnici și echipamente de rezonanță magnetică nucleară”, a programului Parteneriate derulat cu sprijinul MEC-UEFISCDI, proiectul nr. 213/2012 „Îmbunătățirea calității mediului de lucru în depozitele de patrimoniu cultural. Validarea tratamentului bunurilor culturale textile și din piele cu radiații gamma” și a Programului Sectorial Operațional Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013 POSDRU/159/1.5/S/132395.

## REFERENCES

1. Covington, A.D., Modern tanning chemistry, *Chem Soc Rev*, **1997**, 26, 111-26.
2. Zywicki, B., Reemtsma, T., Jekel, M., *J Chromatogr A* **970**, **2002**, 191-200.
3. Da Silva Aquino, K.A., *Intech Journals*, www.intechopen.com.
4. Maslennikova, A., Kochueva, M., Ignatieva, N., Vitkin, A., Zakharkina, O., Kamensky, V., Sergeeva, E., Kiseleva, E., Bagratashvili, V., *Int J Radiat Biol*, **2015**, 91, 3, 240-247.
5. Leontiou, I., Matthopoulos, D.P., Tzaphlidou, M., Glaros, D., *Micron*, **1993**, 24, 13-16.
6. Ohan, M.P., Dunn, M.G., *Wiley Periodicals*, **2003**.
7. Nunes, I., Mesquita, N., CaboVerde, S., Trigo, M., Ferreira, A., Carolino, M.M., Portugal, A., Botelho, M.L., *Radiat Phys Chem*, **2012**, 81, 1943-1946.
8. Badea, E., Miu, L., Budrugaec, P., Giurginca, M., Mašić, A., Badea, N., Della Gatta, G., *J Therm Anal Calorim*, **2008**, 91, 17-27.
9. Sendrea, C., Badea, E., Miu, L., Ignat, M., Iovu, H., Proceedings of The 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS), Bucharest, 23-25 October **2014**, 555-560.
10. Miu, L., Brătulescu, V., Gaidău, C., Bocu, V., Niculescu, O., Process for making natural leather for patrimony book binding, Romanian patent no. 122098, **2008**.
11. Oligschlaeger, D., Gloeggler, S., Watzlaw, J., Brendel, K., Jaschtschuk, D., Colell, J., Zia, W., Vossel, M., Schnakenberg, U., Bluemich, B., *Appl Magn Reson*, **2015**, 46, 181-202.
12. Della Gatta, G., Badea, E., Saczuk, M., Odlyha, M., Larsen, R., *Chimica e Industria*, **2010**, 4, 106-111.
13. Lambert, J.B., Graham, E., Smith, M.T., Frye, J.S., *Ancient Mesoamerica*, **1994**, 5, 55-60.
14. Cheung, D., Perelman, N., Tong, D., Nimni, M., *J Biomed Mater Res*, **1990**, 24, 581-589.
15. Grant, R.A., Cox, R.W., Kent, C.M., *J Anat*, **1973**, 115, 29-43.
16. Ohan, M.P., Weadock, K.S., Dunn, M.G., *J Biomed Mater Res*, **2002**, 60, 384-391.
17. Chirila, C., Deselnicu, V., Crudu, M., Comparative Study Regarding the Resistance of Wet-White and Wet-Blue Leather to the Growth of Fungi, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 2, 107-120.

18. Grigera, J.R, Berendsen, H.J.C., *Biopolymers*, **1979**, 18, 47–57.
  19. Nishad Fathimaa, N., Baiasc, M., Bluemich, B., Ramasami, T., *Int J Biol Macromol*, **2010**, 47, 590–596.
  20. Badea, E., Şendrea, C., Carşote, C., Adams, A., Bluemich, B., Iovu, H., *Microchem J*, **2015** (in press).
  21. Victor Rodin, V., Victor Nikerov, A., *Tissue Eng*, **2014**, 3, 47-61.
  22. Badea, E. Della Gatta, G., Usacheva, T., *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 346-353.
  23. Badea, E., Usacheva, T., Della Gatta, G., *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal - Zhurnal Rossiiskogo Khimicheskogo Obshchestva im. D.I. Mendeleeva* (Russian Chemistry Journal), **2015**, 59, 1, 28-41.
- 

Article received/Data primirii articolului: 29.07.2015

Accepted/Acceptat la data: 25.09.2015



## SAFETY ASSESSMENT OF SHOES FIT FOR DRIVING

### EVALUAREA SIGURANȚEI ÎNCĂLȚĂMINTEI POTRIVITE PENTRU ȘOFAT

Yuguo FENG<sup>1,2</sup>, Ting LI<sup>2</sup>, Jianxin WU<sup>3</sup>, Bo XU<sup>2</sup>, Wuyong CHEN<sup>2</sup>, Jin ZHOU<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup>College of Applied Technology of Xihua University, Sichuan Province, Chengdu 610065, P. R. China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Sichuan Province, Chengdu 610065, P. R. China

<sup>3</sup>Science Lab, Zhejiang Red Dragonfly Footwear Co., LTD., Zhejiang Province, Wenzhou 325100, P. R. China

#### SAFETY ASSESSMENT OF SHOES FIT FOR DRIVING

**ABSTRACT.** This study was aimed to explore a suitable heel height of shoes for driving. Fourteen healthy female students were recruited and five pairs of footwear with varied heel heights were randomly arranged to each participant; their insole plantar pressure and ankle motion in plantar and dorsal direction whilst stepping on the power and break pedal were recorded in a Suzuki 1.3L AT car, where the driving position was on the left side. One-mask model was used and peak pressure (PP) (Kpa), contact area (CA) (cm<sup>2</sup>) and pressure time integral (PTI) (s-Kpa) under forefoot area were calculated. Our results show that in terms of ankle motion, it increased with the relative heel height; in terms of insole pressure, only the CA was sensitive to the augment of relative heel height. Based on the significant differences, 30 mm heel height was a criterion; when the heel height exceeded 30 mm, the ankle motion range and CA were significantly increased. Overall, the safe heel-height of driving shoe should not exceed 30 mm.

**KEY WORDS:** driving; safety; insole pressure; ankle motion; high-heeled footwear

#### EVALUAREA SIGURANȚEI ÎNCĂLȚĂMINTEI POTRIVITE PENTRU ȘOFAT

**REZUMAT.** Acest studiu a avut ca scop găsirea unor pantofi cu toc de înălțime adecvată pentru șofat. S-au recrutat paisprezece studenți sănătoși și li s-au distribuit aleatoriu cinci perechi de încălțăminte cu înălțimi de toc variate; s-au înregistrat presiunea plantară la nivelul brantului și amplitudinea articulară în direcție plantară și dorsală în timpul apăsării pe pedalele de accelerare și de frână într-o mașină Suzuki model 1.3L AT, cu locul șoferului pe partea stânga. S-a utilizat modelul cu o singură zonă de analiză și s-au calculat presiunea maximă (PP) (Kpa), zona de contact (CA) (cm<sup>2</sup>) și integrala presiune-timp (PTI) (s-Kpa) în zona antepiciorului. Rezultatele noastre arată că, în ceea ce privește amplitudinea mișcării gleznei, aceasta a crescut odată cu înălțimea relativă a tocului; în ceea ce privește presiunea la nivelul brantului, doar CA a fost sensibilă la creșterea înălțimii relative a tocului. Pe baza diferentelor semnificative, a reieșit că tocul cu înălțime de 30 mm a fost cel adecvat; când înălțimea tocului a depășit 30 mm, amplitudinea articulară și CA au crescut semnificativ. În general, pentru siguranța, înălțimea tocului încălțăminte potrivite pentru șofat nu trebuie să depășească 30 mm.

**CUVINTE CHEIE:** șofat; siguranță; presiune la nivelul brantului; amplitudine articulară; încălțăminte cu toc înalt

#### ÉVALUATION DE LA SÉCURITÉ DES CHAUSSURES ADAPTÉES À LA CONDUITE

**RÉSUMÉ.** Cette étude visait à explorer une hauteur de talon de chaussures appropriée pour la conduite. Quatorze étudiants femmes en bonne santé ont été recrutées et cinq paires de chaussures avec des hauteurs de talons variées ont été disposées au hasard à chacun des participants; on a enregistré leur pression plantaire dans la région de la semelle et le mouvement de la cheville dans les directions plantaire et dorsale en appuyant sur l'accélérateur et le frein dans une voiture Suzuki 1.3L AT, où la position de conduite est sur le côté gauche. Le modèle à une région a été utilisé et on a calculé la pression maximale (PP) (Kpa), la zone de contact (CA) (cm<sup>2</sup>) et l'intégrale pression-temps (PTI) (s-Kpa) dans la zone de l'avant-pied. Nos résultats montrent que le mouvement de la cheville a augmenté avec la hauteur relative de talon; en termes de pression de semelle, seulement la CA a été sensible à l'augment de la hauteur relative de talon. Sur la base des différences significatives, la hauteur de talon de 30 mm a été appropriée; lorsque la hauteur du talon a dépassé 30 mm, le mouvement de la cheville et la CA ont augmenté significativement. Dans l'ensemble, pour la sécurité, la hauteur de talon des chaussures de conduite ne doit pas dépasser 30 mm.

**MOTS CLES:** conduite; sécurité; pression dans la région de la semelle; mouvement de la cheville; chaussures à talon haut

## INTRODUCTION

The Global Status Report on Road Safety 2013 presented that worldwide the total number of road traffic deaths remains unacceptably high at 1.24 million per year [1]. With the rapid economic development of China, the volume of motor vehicle increased dramatically in the past 30 years, which led to the

## INTRODUCERE

Raportul Global pe anul 2013 privind siguranța rutieră a precizat că numărul total la nivel mondial al deceselor datorate traficului rutier rămâne inacceptabil de ridicat la 1,24 milioane pe an [1]. Odată cu dezvoltarea economică rapidă a Chinei, numărul de autovehicule a crescut dramatic în ultimii 30 de ani,

\* Correspondence to: Jin ZHOU, Key Laboratory of Leather Chemistry and engineering of Ministry of Education, Sichuan Univ., Sichuan Province, Chengdu 610065, Science Lab, Zhejiang red dragonfly footwear Co., LTD., Zhejiang Province, Wenzhou 325100, zj\_scu@qq.com

sharply increasing road traffic accidents [2]. According to an official report [3], China topped the list in terms of number of traffic deaths and traffic accidents in the world. As the main participators of the road traffic system, drivers play a dominant role in traffic accidents, being responsible for more than 90% of the road traffic accidents; meanwhile, 30% of all the accidents were triggered by female drivers [4, 5]. Further, a survey disclosed that 51.4% of the family car users were female drivers [6, 7], thereby, their habitude of driving with heeled shoes, particularly high-heeled shoes became a potential risk factor of driving safety.

Current studies focusing on the analysis of risk factor in driving, such as psychological performance [8], drivers' view and behavior [2]; whereas, how the heel-heighted footwear affected with the driving, especially in the action of power and break were not scientifically considered in the current database. There are several studies on footwear design with varying heel height [9-11]. This study was aimed to explore a suitable heel height for driving by comparing the insole plantar pressure and ankle motion range of five types of footwear with varied heel heights.

## METHODS

### Subjects

In this study, 14 healthy female students were recruited. The inclusion criteria are shown below: (1) foot length range:  $230 \pm 2.5$  mm; (2) without foot deformity and foot surgery history in the past three months; (3) body mass index (BMI) range: 15~22; (4) qualified with driving license; (5) at least one year driving experience. The demographic information of those subjects is shown below: the mean age is 21~23, the mean height is 151~159 cm, the mean weight is 44.7~54.9 kg, and the mean BMI is 19.19~22.23. All the procedures were informed to the participants and their formal approval was obtained before the trial begun. The processes of this study were strictly following the principles of Helsinki declaration.

### Footwear

Five pairs of shoes were selected for trials (Figure 1). Test shoe No. 1 (S1) was professional

cea ce a condus la creșterea bruscă a accidentelor rutiere [2]. Potrivit unui raport oficial [3], China se află în fruntea listei în ceea ce privește numărul de decese și accidente datorate traficului rutier. Ca participanți principali la sistemul de trafic rutier, șoferii joacă un rol dominant în accidentele rutiere, fiind responsabili de mai mult de 90% din accidentele rutiere, în timp ce 30% din numărul total de accidente au fost declanșate de șoferi de sex feminin [4, 5]. Mai mult, un studiu a dezvăluit faptul că 51,4% din șoferii de mașini de familie sunt femei [6, 7]; astfel, obiceiul acestora de a conduce purtând pantofi cu toc, și mai ales pantofi cu toc înalt, a devenit un potențial factor de risc privind siguranța în conducere.

Studiile actuale se axează pe analiza factorilor de risc în șofat, cum ar fi performanța psihologică [8], vederea și comportamentul șoferilor [2]; în timp ce modul în care încălțăminte cu toc înalt afectează șofatul, în special la acționarea pedalelor de accelerație și de frână, nu este luat în considerare din punct de vedere științific. Există mai multe studii referitoare la proiectarea încălțăminte cu înălțimea tocului diferită [9-11]. Acest studiu are scopul de a stabili o înălțime a tocului adecvată pentru șofat prin compararea presiunii plantare la nivelul brânțului și amplitudinea articulară utilizând cinci tipuri de încălțăminte cu înălțimi de toc variate.

## METODE

### Subiecți

În cadrul acestui studiu s-au recrutat 14 studente sănătoase. Criteriile de incluziune sunt prezentate în continuare: (1) lungimea labei piciorului:  $230 \pm 2,5$  mm; (2), inexistența deformărilor sau intervențiilor chirurgicale la nivelul piciorului în ultimele trei luni; (3) interval indice de masă corporală (IMC): 15~22; (4) deținerea unui permis de conducere; (5) experiență în șofat de cel puțin un an. Informațiile demografice ale subiecților sunt prezentate mai jos: vârsta medie de 21~23 de ani, înălțimea medie de 151~159 cm, greutatea medie de 44,7~54,9 kg, iar IMC mediu de 19.19~22.23. Participantele au fost informate cu privire la toate procedurile și s-a obținut aprobarea oficială de la acestea înainte de începerea studiului. Procesele din cadrul acestui studiu au urmat în mod strict principiile din Declarația de la Helsinki.

### Încălțăminte

S-au ales cinci perechi de pantofi pentru studiu (Figura 1). Perechea nr. 1 (S1) a fost o pereche de pantofi

driving shoe from a relevant brand; test shoe No. 2 was sports shoe (S2), while shoe No. 3 (S3) was low-heeled nude shoe; shoe No. 4 (S4) was mid-heeled nude shoe and shoe No. 5 (S5) is wedge sandals. The heel height of those five pairs of test shoes were showed in Table 1.

profesioniști de marcă pentru șofat; perechea nr. 2 a fost o pereche de pantofi sport (S2), iar perechea nr. 3 (S3) a fost o pereche de pantofi cu toc mic; perechea nr. 4 (S4) a fost o pereche de pantofi cu toc mediu, iar perechea nr. 5 (S5) a fost o pereche de sandale cu platformă. Înălțimea tocului celor cinci perechi de pantofi testați este redată în Tabelul 1.

Table 1: The heel height of shoes for trials  
Tabelul 1: Înălțimea tocului pantofilor testați

No. Nr. crt.	Foot spring (mm) <i>Ridicarea piciorului (mm)</i>	Relative heel height (mm) <i>Înălțimea relativă a tocului (mm)</i>	Absolute heel height (mm) <i>Înălțimea absolută a tocului (mm)</i>
S1	7	10	3
S2	15	29	14
S3	7	34	30
S4	4	73	69
S5	33	100	67



Figure 1. Test shoes S1 to S5  
Figura 1. Pantofii de testare, de la S1 la S5

## Data Collection

The test was simulated in a real car without driving on the road. The car was Suzuki 1.3L AT, the driving position was on the left side. At first, a randomized shoes code was arranged to each participant and two minutes warm up was provided; moreover, their insole plantar pressure whilst stepping on the power and break pedal with normal force was recorded by Pedar-X system (Pedar-X, Novel Inc., Germany). One-mask model (Figure 2) was used and only forefoot of insole pressure was recorded. The forefoot region was defined as the area between 41% to 80% foot length. Variables of peak pressure (PP) (Kpa), contact area (CA) (cm<sup>2</sup>) and pressure time integral (PTI) (s·Kpa) were calculated. Their ankle motion range (MR) (°) of plantar flexion and dorsal flexion was obtained by a digital goniometer (DA-100, Kailibo, China), where the

## Colectarea datelor

Testul a fost simulat într-o mașină reală, fără a conduce pe șosea. Mașina a fost Suzuki model 1.3L AT, cu locul șoferului pe partea stângă. La început, participantelor li s-a repartizat o pereche de pantofi la întâmplare și s-au alocat două minute pentru acomodare. Apoi presiunea plantară la nivelul branțului în timpul apăsării pedalelor de accelerație și de frână cu putere normală a fost înregistrată utilizând sistemul Pedar-X (Pedar-X, Novel Inc., Germania). S-a utilizat modelul cu o singură zonă (Figura 2), înregistrându-se presiunea doar în zona antepiciorului. Zona antepiciorului a fost definită ca zona situată între 41% și 80% din lungimea totală a piciorului. S-au calculat variabilele presiune maximă (PP) (Kpa), zona de contact (CA) (cm<sup>2</sup>) și integrala presiune-timp (PTI) (s·Kpa). Amplitudinea articulară (MR) (°) la flexia plantară și cea dorsală a fost obținută cu ajutorul unui goniometru digital

three key points for angle measurement were set at medial lower tibial, the first metatarsal head and the swell of the medial heel. The range of MR was defined as the stepping on the pedal in the neutral position and in the position could not be stepped any more. At least three successful measurements were required.

**Data Processing and Statistical Analysis**

Three trials' data were first averaged for each variable and results of One-sample Kolmogorov-Smirnov test showed that all the data were following with the normal distribution. Comparisons within the varied footwear in terms of insole pressure and ankle motion range were evaluated by Paired-t test from SPSS (V16.0, SPSS Inc. USA) with the significant difference of 0.05 and confidence interval of 95%.

(DA-100, Kailibo, China), stabilindu-se cele trei puncte-cheie de măsurare a unghiului în zona medie inferioară a tibiei, la primul metatarsian și la proeminența călcâiului. Intervalul amplitudinii articulare a fost definit ca intervalul de la poziționarea piciorului pe pedală în poziție neutră și până la apăsarea acesteia până la capăt. Au fost necesare cel puțin trei măsurători viabile.

**Prelucrarea datelor și analiza statistică**

S-a făcut media a trei încercări pentru fiecare variabilă, iar rezultatele testului Kolmogorov-Smirnov pentru un singur eșantion au arătat că toate datele au o distribuție normală. Comparațiile între diferitele tipuri de încălțăminte din punctul de vedere al presiunii plantare la nivelul brânțului și al amplitudinii articulare au fost evaluate prin testul t pereche efectuat cu SPSS (v16.0, SPSS Inc. SUA), cu diferența semnificativă de 0,05 și intervalul de încredere de 95%.



Figure 2. One-mask model of insole pressure measure  
 Figura 2. Modelul cu o singură zonă pentru măsurarea presiunii la nivelul brânțului

**RESULTS AND DISCUSSION**

**REZULTATE ȘI DISCUȚII**

**Angle Parameters**

**Parametrii unghiului**

Table 2: Foot angle in driving position when wearing test shoes  
 Tabelul 2: Unghiul piciorului la purtarea pantofilor de testare în poziția de șofat

Action Acțiune	N	Shoes Pantofi	MR Mean (°) Amplitudinea medie a mișcării (°)	MR SD Abateră standard	Sig.
Brake Frână	14	S1	146.4	10.1	S1<S4=0.004,S2<S4=0.004,S3<S4=0.048,
		S2	146.4	9.7	
		S3	148.7	8.0	
		S4	153.7	8.1	
		S5	151.1	10.3	
Power Accelerație	14	S1	150.2	8.1	S1<S4=0.001,S1<S5=0.003, S2<S4=0.001,S2<S5=0.002, S3<S4=0.050
		S2	149.9	10.1	
		S3	153.6	8.1	
		S4	158.3	8.1	
		S5	157.3	9.9	

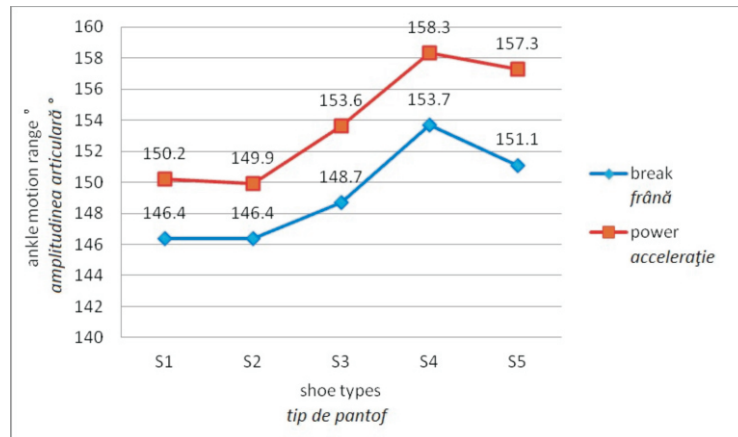


Figure 3. Foot angle in driving position when wearing test shoes

Figura 3. Unghiul piciorului la purtarea pantofilor de testare în poziția de șofat

From Table 2 and Figure 3, S4 shows a significantly larger movement angles than S1, S2 and S3 in both brake or power condition ( $S1 < S4 = 0.004$ ,  $S2 < S4 = 0.004$ ,  $S3 < S4 = 0.048$ ). In addition, the movement angle of S5 is significantly larger than S2 in the brake condition ( $S1 < S4 = 0.001$ ,  $S1 < S5 = 0.003$ ,  $S2 < S4 = 0.001$ ,  $S2 < S5 = 0.002$ ,  $S3 < S4 = 0.050$ ).

Tabelul 2 și Figura 3 arată că S4 prezintă o amplitudine articulară semnificativ mai mare decât S1, S2 și S3, atât la frână, cât și la accelerație ( $S1 < S4 = 0,004$ ,  $S2 < S4 = 0,004$ ,  $S3 < S4 = 0,048$ ). În plus, amplitudinea articulară a S5 este semnificativ mai mare decât cea a S2 la frână ( $S1 < S4 = 0,001$ ,  $S1 < S5 = 0,003$ ,  $S2 < S4 = 0,001$ ,  $S2 < S5 = 0,002$ ,  $S3 < S4 = 0,050$ ).

### The Distribution of Insole Pressure

Comparisons within five pairs of test shoes (Table 3 and Figure 4) depicts that there is no significant difference with peak pressure and impulse in the condition of brake or power. While, in the respect of contact area, S1 is significantly less than S2 in the condition of brake ( $p = 0.048$ ),  $S2 < S3$  ( $p = 0.022$ ),  $S2 < S4$  ( $p = 0.046$ ).

### Distribuția presiunii la nivelul brânțului

Comparațiile între cele cinci perechi de pantofi de testare (Tabelul 3 și Figura 4) arată că nu există nicio diferență semnificativă între presiunea maximă și impuls la acționarea accelerației și a frânei. În timp ce, în ceea ce privește zona de contact, valoarea pentru S1 este semnificativ mai mică decât cea pentru S2 la frână ( $p = 0,048$ ),  $S2 < S3$  ( $p = 0,022$ ),  $S2 < S4$  ( $p = 0,046$ ).

Table 3: Insole plantar pressure distribution whilst driving

Tabelul 3: Distribuția presiunii plantare la nivelul brânțului în timpul șofatului

Action Acțiune	Variables Variabile	Shoes Pantofi	N	Mean Medie	SD Abatere standard	Sig
Power Acclerație	PP (Kpa)	S1	12	68.6	55.5	$S1 > S2 = 0.605$ ; $S1 < S3 = 0.220$ ; $S1 < S4 = 0.175$ ; $S1 < S5 = 0.344$ ; $S2 < S3 = 0.184$ ; $S2 < S4 = 0.088$ ; $S2 < S5 = 0.239$ ; $S3 < S4 = 0.478$ ; $S3 > S5 = 0.569$ ; $S4 > S5 = 0.291$
		S2	12	59.2	37.5	
		S3	12	87.1	47.3	
		S4	12	104.1	63.7	
		S5	12	77.8	48.6	
	CA (Cm <sup>2</sup> )	S1	12	18.8	10.7	
		S2	12	15.1	8.5	
		S3	12	21.2	11.2	
		S4	12	21.4	10.1	
		S5	12	15.5	6.1	

Table 3: Continued  
Tabelul 3: Continuare

Action Acțiune	Variables Variabile	Shoes Pantofi	N	Mean Medie	SD Abatere standard	Sig
Power Accelerație	PTI (s Kpa)	S1	12	39.0	38.4	S1<S2=0.779; S1<S3=0.499; S1<S4=0.416; S1<S5=0.528; S2<S3=0.895; S2<S4=0.230; S2<S5=0.829; S3<S4=0.156; S3<S5=0.876; S4>S5=0.195
		S2	12	43.6	41.0	
		S3	12	45.5	27.6	
		S4	12	76.3	73.4	
		S5	12	47.1	37.3	
Brake Frână	PP (Kpa)	S1	12	42.0	23.9	S1>S2=0.508; S1<S3=0.530; S1<S4=0.543; S1>S5=0.965; S2<S3=0.317; S2<S4=0.377; S2<S5=0.537; S3<S4=0.967; S3>S5=0.588; S4>S5=0.405
		S2	12	36.5	20.7	
		S3	12	46.9	24.9	
		S4	12	47.4	29.6	
		S5	12	41.7	18.3	
	CA (Cm <sup>2</sup> )	S1	12	10.4	4.0	S1>S2=0.048*; S1<S3=0.537; S1<S4=0.859; S1>S5=0.882; S2<S3=0.022*; S2<S4=0.032*; S2<S5=0.060; S3>S4=0.895; S3>S5=0.644; S4>S5=0.791
		S2	12	7.1	3.0	
		S3	12	10.9	3.5	
		S4	12	10.7	5.3	
		S5	12	10.1	4.3	
PTI (s Kpa)	S1	12	16.9	13.0	S1<S2=0.215; S1<S3=0.271; S1<S4=0.195; S1<S5=0.406; S2>S3=0.383; S2>S4=0.934; S2>S5=0.514; S3<S4=0.393; S3<S5=0.845; S4>S5=0.532	
	S2	12	40.2	57.0		
	S3	12	24.2	18.8		
	S4	12	42.6	73.2		
	S5	12	26.7	35.9		

\* significant differences were lower than 0.05

\* diferențele semnificative au fost mai mici de 0,05

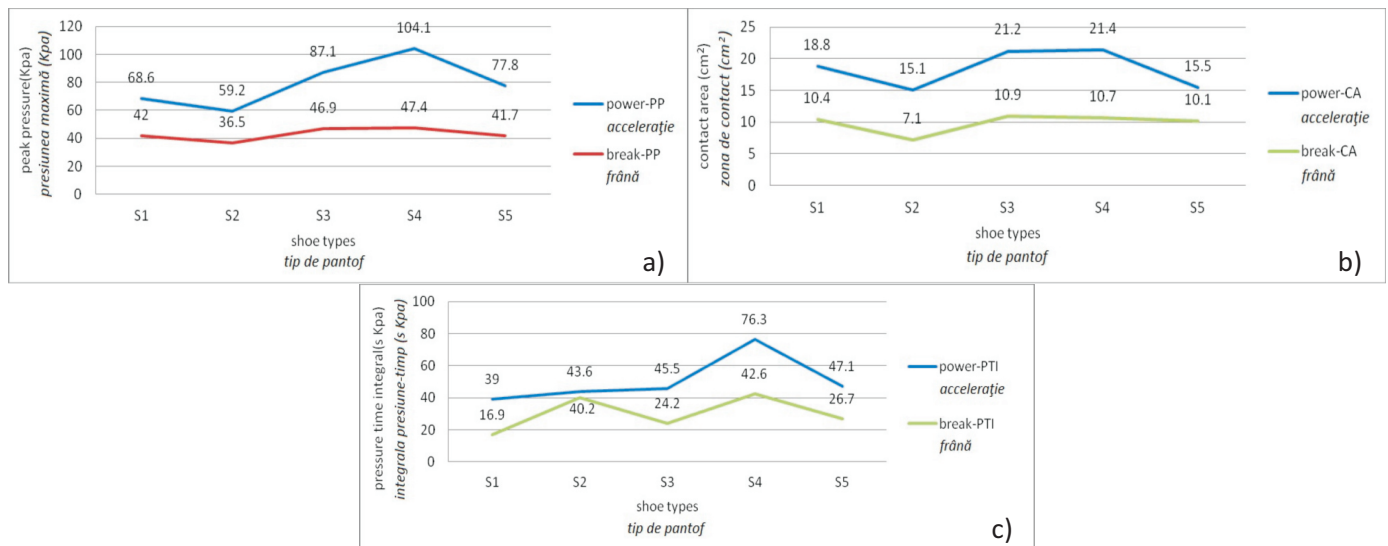


Figure 4. Contrast of plantar pressure distribution between action of power and brake, where A indicates the variable of PP, B is CA, and C is PTI

Figura 4. Comparație între distribuția presiunii plantare la apăsarea pedalelor de accelerație și frână, unde A indică variabila PP, B este CA, iar C este PTI

## Discussion

In this study, the insole pressure distribution and ankle motion range whilst hitting the brake and power pedals were measured and the effects of heel height on the driving were systematically evaluated. Our results show that in terms of ankle motion, it increased with the relative heel height; in terms of insole pressure, only the CA was sensitive to the augment of relative heel height. Based on the significant differences, 30 mm heel height was a criterion; when the heel height exceeded 30 mm, the ankle motion range and CA were significantly increased.

The existing research studies pointed out that, when wearing high-heeled shoes, pivot point was elevated dramatically [12], in which it actually added the range of ankle movement and forces in order to complete the break and power action. Influence of this mechanics was shown in the following aspects: (1) as the heel height increased, the angle of plantar flexion decreased and the ankle rotation was limited [13]; (2) the action of break when wearing high heel-heighted shoes was supported by the ankle rotation and the muscle group of tibialis posterior [14, 15], hence more time and more vector force would be consumed and generated in the whole process.

Given the absence of peer studies, our outcomes could not be compared with others'; however, on the one hand, we suggested that the heel height has no significant influence on the PP and the PTI. This outcome indicated that even when the same forces were output, the more energy would be consumed as the motion range increased as the heel height elevated. More energy consumption made fatigue become a risk factor in the driving. On the other hand, our results implied that significant differences were correlated with the absolute heel height, not with relative heel height, for instance, the performance of S4 and S5; while, we were not suggesting that the higher waterproof platforms, the safer driving condition. Because the thick platforms will lead to the extension of time for force transfer, and weaken the perception of spatial position when stepping on the pedal. Although quantitative outcomes were received in this study, there still are some limitations and should be comprehended with caution: (1) subjects might have their own driving habitudes and these might affect pressure distribution and ankle motion; (2)

## Discuții

În acest studiu s-au măsurat distribuția presiunii la nivelul branțului și amplitudinea articulară în timpul acționării pedalelor de frână și accelerație și s-a evaluat sistematic influența înălțimii tocului asupra șofatului. Rezultatele noastre arată că în ceea ce privește amplitudinea articulară, aceasta a crescut odată cu înălțimea relativă a tocului; în ceea ce privește presiunea la nivelul branțului, doar CA a fost sensibilă la creșterea înălțimii relative a tocului. Pe baza diferențelor semnificative, criteriul a fost tocul de 30 mm înălțime; atunci când înălțimea tocului a depășit 30 mm, amplitudinea articulară și CA au crescut semnificativ.

Cercetările existente au subliniat că, în timpul purtării pantofilor cu toc înalt, punctul pivot a crescut dramatic [12], ducând la creșterea amplitudinii articulare și a forțelor pentru a apăsa complet pedalele de frână și accelerație. Influența acestui mecanism este relevată prin următoarele aspecte: (1) pe măsură ce a crescut înălțimea tocului, unghiul de flexie plantară a scăzut, iar rotația gleznei a fost limitată [13]; (2) apăsarea pedalei de frână purtând pantofi cu toc înalt a fost susținută de rotația gleznei și de mușchiul tibial posterior [14, 15], prin urmare, se consumă și se generează mai mult timp și mai multă forță în întregul proces.

Având în vedere absența unor studii asemănătoare, rezultatele noastre nu au putut fi comparate cu cele ale altor cercetători. Totuși, pe de o parte, am sugerat că înălțimea tocului nu are niciun efect semnificativ asupra PP și PTI. Acest lucru a indicat că, deși au rezultat aceleași forțe, se consumă mai multă energie pe măsură ce crește amplitudinea articulară odată cu creșterea înălțimii tocului. Un consum mai mare de energie înseamnă că oboseala devine un factor de risc în timpul șofatului. Pe de altă parte, rezultatele noastre au indicat că diferențele semnificative au fost corelate cu înălțimea absolută a tocului, nu cu cea relativă, de exemplu, performanța pantofilor S4 și S5. Nu am sugerat că utilizarea unor platforme înalte rezistente la apă contribuie la un șofat mai sigur, deoarece platformele groase duc la prelungirea timpului de transfer al forței și slăbesc percepția poziției spațiale la apăsarea pedalei. Deși s-au obținut rezultate cantitative în acest studiu, există încă unele limitări și trebuie înțelese cu precauție: (1) subiecții au propriile lor obiceiuri când vine vorba de șofat și acestea ar putea afecta modul de distribuție a presiunii și mișcarea gleznei; (2) tipurile și materialele de încălțăminte din acest studiu nu au fost luate în

styles and materials of footwear in this study were not considered and this might influence the comfort perception whilst driving. Based on the finding of this study, future work will focus on the designing of a safety driving footwear for female drivers.

## CONCLUSIONS

Overall, based on the above finding, we concluded that the safe heel-height of driving shoe should not exceed 30 mm.

### Acknowledgements

The author was pleased to thank the financial support from: China Postdoctoral Science Foundation (2015M571896), National Science and technology support program (2014BAE02B02) and Funding of Sichuan University (2014SCU11029).

## REFERENCES

1. WHO, Global Status Report on Road Safety 2013: Supporting a decade of action, Geneva, WHO, **2013**.
2. Zhang, W., Huang, Y.H., Roetting, M., Wang, Y., Wei, H., *Accid Anal Prev*, **2006**, 38, 22-7.
3. Yang, J., Du, F., Qu, W., Gong, Z., Sun, X., *Traffic Inj Prev*, **2013**, 14, 565-71.
4. Leung, P.S., The prevalence of domestic violence among the female Chinese population in the accident and emergency department, Postgraduate thesis, The University of Hong Kong, **2002**.
5. Popkin, C.L., Rudisill, L.C., Waller, C.F., Geissinger, S.B., *Accid Anal Prev*, **1988**, 20, 219–225.
6. Guang, F., *Auto and Safety*, **2012**, 5.
7. Junliang, F., Weihua, W., Zibai, X., *Auto and Safety*, **2005**, 7, 53-53.
8. Jin, H.Q., Araki, S., Wu, X.K., Zhang, Y.W., Yokoyama, K., *Int J Epidemiol*, **1991**, 20, 230-3.
9. Vasilescu, A.M., Petrescu, C., Movila, C., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 2, 149-162.
10. Vasilescu, A.M., Petcu, D., Micu, A.C., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2009**, 9, 3, 155-174.
11. Vasilescu, A.M., Berijan, G., Jidiuc, B., Petcu, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 3, 35-43.
12. Stefanyshyn, D.J. *et al.*, *J Appl Biomech*, **2000**, 16, 3, 309-319.
13. Kouchi, M., Tsutsumi, E., *Anthropol Sci*, **2000**, 108, 4, 331-343.
14. Speksnijder, C. *et al.*, *The Foot*, **2005**, 15, 1, 17-21.
15. Cho, W.H., Choi, H.K., *Advances in Fracture and Strength*, 1-4, Trans Tech Publications, Y.J. Kim and H.D. Bae, Editors, **2005**, 2303-2307.

considerare și acest lucru poate afecta percepția confortului în timpul șofatului. Pe baza constatărilor acestui studiu, cercetările viitoare se vor concentra pe proiectarea unui articol de încălțăminte pentru șofat în siguranță destinat conducătorilor auto de sex feminin.

## CONCLUZII

În general, pe baza constatărilor de mai sus, am ajuns la concluzia că, pentru siguranță, înălțimea tocului încălțăminte utilizate la șofat nu trebuie să depășească 30 mm.

### Mulțumiri

Autorul mulțumește pentru sprijin financiar Fundației Științifice pentru Studii Postdoctorale din China (2015M571896), Programului Național de Sprijin pentru Știință și Tehnologie (2014BAE02B02) și Universității Sichuan (2014SCU11029).

Article received/Data primirii articolului: 14.05.2015

Accepted/Acceptat la data: 23.07.2015



# INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIED SCHOOLBAG WEIGHT ON THE HEALTH OF PRIMARY STUDENTS: A QUANTITATIVE PLANTAR PRESSURE STUDY

## STUDIUL INFLUENȚEI GREUTĂȚII VARIABLE A GHIOZDANULUI ASUPRA SĂNĂȚĂȚII ELEVILOR: O ANALIZĂ CANTITATIVĂ A PRESIUNII PLANTARE

Nan ZHOU, Jin ZHOU, Luming YANG, Wuyong CHEN\*

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

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIED SCHOOLBAG WEIGHT ON THE HEALTH OF PRIMARY STUDENTS: A QUANTITATIVE PLANTAR PRESSURE STUDY

**ABSTRACT.** The aim of this study was to explore the effects of varied schoolbag weight on biomechanics of primary students in terms of planter pressure distribution, so as to clarify the threshold of the safety weight bearing for primary students. Sixty healthy children from primary school between the grade 1 to 6 were recruited and those with any scoliosis or foot injury were excluded. Changes of plantar pressure with weight bear increasing in terms of parameters of mean pressure (MP), contact area (CA), pressure-time integral (PTI) and Timecost were measured and the data were analyzed by model of ANOVA with significant level of 0.05 and confident interval of 95%. Our results show that pressure of 0% BW, 5% BW and 10% BW were significantly lower than those of 15% BW and 20% BW under the majority of foot regions, particularly at the medial forefoot and rearfoot. Thereby, our study suggested that the weight of primary students' bag should not exceed 15% BW.

**KEY WORDS:** primary students, school bag, foot biomechanics, safety weight bearing

### STUDIUL INFLUENȚEI GREUTĂȚII VARIABLE A GHIOZDANULUI ASUPRA SĂNĂȚĂȚII ELEVILOR: O ANALIZĂ CANTITATIVĂ A PRESIUNII PLANTARE

**REZUMAT.** Scopul acestui studiu a fost de a explora influența ghiozdanelor de diferite greutăți asupra biomecanicii piciorului la elevii din învățământul primar, în ceea ce privește distribuția presiunii plantare, astfel încât să se clarifice pragul de siguranță al greutății pentru elevi. S-au recrutat șaiszeci de elevi sănătoși de clasele 1-6, iar cei cu scolioză sau leziuni la nivelul piciorului au fost excluși. S-au măsurat modificările presiunii plantare odată cu creșterea greutății în ceea ce privește următorii parametri: presiunea medie (MP), zona de contact (CA), integrala presiune-timp (PTI) și durata, iar datele au fost măsurate utilizând analiza de varianță unifactorială (ANOVA) cu nivelul de semnificație de 0,05 și intervalul de încredere de 95%. Rezultatele noastre arată că presiunea pentru grupele de 0% greutate corporală (BW), 5% BW și 10% BW a fost semnificativ mai mică decât cea pentru grupele 15% BW și 20% BW în majoritatea regiunilor piciorului, în special în zona medie a antepiciorului și la retropicior. Astfel, studiul nostru a sugerat că greutatea ghiozdanului elevilor din învățământul primar nu ar trebui să depășească 15% din greutatea corporală.

**CUVINTE CHEIE:** elevi de școală primară, ghiozdan, biomecanica piciorului, prag de siguranță al greutății

### ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU POIDS VARIABLE DU CARTABLE SUR LA SANTÉ DES ÉTUDIANTS: UNE ANALYSE QUANTITATIVE DE LA PRESSION PLANTAIRE

**RÉSUMÉ.** Le but de cette étude a été d'explorer l'influence des différents poids des cartables sur la biomécanique du pied aux élèves dans l'enseignement primaire, en termes de répartition de la pression plantaire afin de clarifier le seuil de poids de sécurité pour les étudiants. On a recruté soixante élèves en bonne santé de classes 1-6, et ceux avec des lésions du pied ou de la scoliose ont été exclus. On a mesuré les changements de la pression plantaire avec l'augmentation du poids par rapport aux paramètres suivants: la pression moyenne (MP), la région de contact (CA), l'intégrale pression-temps (PTI) et la durée, et les données ont été mesurées en utilisant une analyse de variance (ANOVA) avec le seuil de signification de 0,05 et l'intervalle de confiance à 95%. Nos résultats montrent que la pression de groupes de 0% du poids corporel (BW), 5% BW et 10% BW était significativement inférieure à celui pour les groupes 15% BW et 20% BW dans la plupart des régions du pied, en particulier dans la région moyenne de l'arrière-pied et l'avant-pied. Ainsi, notre étude suggère que le poids du cartable pour les élèves de l'école primaire ne doit pas dépasser 15% du poids corporel.

**MOTS-CLÉS:** étudiants d'école primaire, cartable, biomécanique du pied, seuil de poids de sécurité

## INTRODUCTION

Excessive weight of schoolbag and its effect on the children's development were of interest to researchers. The human body can bear a certain weight and the weight significantly affects the way

## INTRODUCERE

Greutatea excesivă a ghiozdanului și influența acesteia asupra dezvoltării copilului au prezentat interes pentru cercetători. Corpul uman poate suporta o anumită greutate, iar greutatea afectează în mod semnificativ încărcarea și

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

of loading and movement, such as obesity and body deformity. However, different from obesity, weight increasing caused by carrying bags, particularly for primary school students, is more harmful, since not only is the foot loading a higher plantar pressure, but also centre of body is modified, which could cause instability whilst walking, so as to hamper children's normal development. Thereby, schoolbag should be designed ergonomically and its influences on the child development should not be ignored.

Currently, studies were reported on the issue of the schoolbag and children's development. Studies have been conducted [1-3] on the physical reactions of children who walked with four varied school bag weights and their outcomes showed that the weight did not have a significant effect on gait, but a fifteen minute-walk with 20% body weight had a significant influence on children's body postures. Whereas, Troussier *et al.* [4] measured the biomechanics parameters of 1178 French students and they found that habitual or a long-term overweight might cause low back pain and musculoskeletal disorders. Similar findings could also be seen in the research of other experts [5-8]. Therefore, an American exercise physiologist [9] suggested that weight of schoolbag should be lower than 15% bodyweight and this criterion was widely adopted by most primary schools in the USA.

In terms of plantar pressure distribution, Meng Zhaoli *et al.* [10] studied the plantar pressure distribution of school-age children with different schoolbag weights, and their results implied that the peak pressure under 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> metatarsals increased with 4 kg bag weight bearing whilst normal walking and the center of pressure vibrated a lot in the medial-lateral direction; besides, they also narrated that possibility of *varus* or *valgus* deformity was high as the schoolbag weight was increasing. Although previous studies have indicated the effects of different weight bearing on walking posture, a systematic and quantitative study on primary students was rarely reported.

mişcarea, ducând la obezitate și la deformarea corpului. Cu toate acestea, în mod diferit de obezitate, greutatea crescută cauzată de purtarea ghiozdanului, în special pentru elevii de școală primară, a fost mai dăunătoare, deoarece pe lângă faptul că piciorul suportă o presiune plantară mai mare, centrul de greutate al corpului s-a modificat, ceea ce ar putea provoca instabilitate în timpul mersului, în așa măsură încât să împiedice dezvoltarea normală a copilului. Prin urmare, ghiozdanul trebuie proiectat ergonomic, iar influențele acestuia asupra dezvoltării copilului nu trebuie ignorate.

În prezent, s-au raportat studii cu privire la problemele legate de ghiozdan și dezvoltarea copiilor. S-au efectuat studii [1-3] privind reacțiile fizice ale copiilor care au mers pe jos purtând în spate patru ghiozdane cu greutateți variate, iar rezultatele au arătat că greutatea nu a avut un efect semnificativ asupra mersului, însă cincisprezece minute de mers pe jos cu un surplus de greutate de 20% a avut o influență semnificativă asupra posturii corpului. Troussier și colab. [4] au măsurat parametrii biomecanici ai unui grup de 1178 de studenți francezi și au descoperit că purtarea obișnuită sau pe termen lung a unui exces de greutate ar putea duce la dureri în regiunea lombară și tulburări musculoscheletice. Rezultate similare au fost obținute și de alți specialiști [5-8]. Prin urmare, un fiziolog american [9] a sugerat că greutatea ghiozdanului trebuie să reprezinte mai puțin de 15% din greutatea corporală și acest criteriu au fost adoptat pe scară largă de majoritatea școlilor primare din SUA.

În ceea ce privește distribuția presiunii plantare, Meng Zhaoli și colab. [10] au studiat distribuția presiunii plantare la școlari cu ghiozdane de diferite greutateți, iar rezultatele lor au sugerat că presiunea maximă la al doilea și al treilea metatarsian a crescut la purtarea unor ghiozdane de 4 kg în timpul mersului pe jos normal, iar centrul de presiune a vibrat mult în direcția medial-lateral; în plus, au relatat, de asemenea, că posibilitatea de apariție a deformărilor în *varus* sau *valgus* a crescut odată cu greutatea ghiozdanului. Deși studii anterioare au indicat influențele diferitelor greutateți asupra posturii în timpul mersului, un studiu sistematic și cantitativ asupra elevilor a fost foarte rar raportat.

Hence, the aim of this study was to explore the effects of varied schoolbag weight on biomechanics of primary students in terms of plantar pressure distribution, so as to clarify the threshold of the safety weight bearing for primary students.

## METHODS

### *Participants*

Sixty elementary students between grade 1 and 6 (aged between 6 and 11) were recruited from a primary school in Sichuan Province. Subjects were excluded if they had any scoliosis or foot injury. The children's parents were aware of procedures and notes of experiment prior to test and their formal approval was given. This study was approved by the University's ethics committee and all the procedures of this study were confirmed with the principles of Helsinki declaration.

### **Measurement**

Footscan force plate system (Rsscan, Belgium, 100 × 42 × 12 mm) was used for data collection. Five minutes warm up were provided before the measurement. Subjects were guided to walk through the force plate using the two steps protocol with a self-selected walk speed. Five groups of weight bearing were available: 0% body weight (BW) (the control condition), 5% BW, 10% BW, 15% BW and 20% BW and each group was randomly arranged by researchers. Three measurements were required and one minute rest was set between each measurement.

### **Data Processing**

Footscan 7 gait 2<sup>nd</sup> generation (V7.97, Rsscan, Belgium) was used for statistical analysis. Foot plantar was divided into ten regions: hallux (T1), lesser toes (T2-5), 1<sup>st</sup> metatarsal (MTH1), 2<sup>nd</sup> metatarsal (MTH2), 3<sup>rd</sup> metatarsal (MTH3), 4<sup>th</sup> metatarsal (MTH4), 5<sup>th</sup> metatarsal (MTH5), midfoot (MF), medial heel (MH) and lateral heel (LH) and under each region, plantar pressure parameters

Prin urmare, scopul acestui studiu a fost de a explora influența ghiozdanelor de diferite greutate asupra biomecanicii elevilor din învățământul primar, în ceea ce privește distribuția presiunii plantare, astfel încât să se clarifice pragul de siguranță al greutății pentru elevi.

## METODE

### **Participanți**

Șaizeci de elevi din clasele 1-6 (cu vârstele cuprinse între 6 și 11 ani) au fost recrutați de la o școală primară din provincia Sichuan. Subiecții au fost excluși dacă au avut scolioză sau leziuni la picior. Părinții copiilor li s-au adus la cunoștință procedurile și condițiile experimentului înainte de testare și aceștia și-au dat apoi acordul oficial. Acest studiu a fost aprobat de către comitetul de etică al universității și toate procedurile acestui studiu au respectat principiile declarației de la Helsinki.

### **Măsurători**

Pentru colectarea datelor s-a utilizat placa de forță Footscan (Rsscan, Belgia, 100 × 42 × 12 mm). S-au alocat cinci minute pentru încălzire înainte de măsurători. Subiecții au fost îndrumați să meargă pe placa de forță utilizând protocolul în două etape, cu o viteză de mers la alegere. S-au constituit cinci grupe de greutate: 0% greutate corporală (BW) (grupa martor), 5% BW, 10% BW, 15% și 20% BW și fiecare grupă a fost aranjată în mod aleatoriu de către cercetători. Au fost necesare trei măsurători și s-a alocat un minut de odihnă între măsurători.

### **Prelucrarea datelor**

S-a utilizat programul Footscan 7 pentru sisteme de a 2-a generație (V7.97, Rsscan, Belgia) pentru analiza statistică. Zona plantară a fost împărțită în zece regiuni: haluce (T1), degetele mai mici (T2-5), primul metatarsian (MTH1), al doilea metatarsian (MTH2), al treilea metatarsian (MTH3), al patrulea metatarsian (MTH4), al cincilea metatarsian (MTH5), piciorul median (MF), partea mediană a călcâiului (MH) și partea laterală a

such as mean pressure (MP), contact area (CA), pressure time integral (PTI) and time cost were calculated.

### Statistical Analysis

The mean of three trials of each subject was calculated first, and then result of 1-sample K-S test shows that all the data confirmed the normal distribution. The independent t-test was used to compare the variables between left foot and right foot. Since there were significant differences between left foot and right foot, only the data of left foot was selected for analysis. The effect of different weight on plantar pressure was analyzed by one-way ANOVA with significance level of  $\alpha=0.05$  and confidence interval was 95%.

## RESULTS

The gender ratio of subjects was 1:1, the mean height was  $1.35 \pm 0.10$  m, and the mean body weight was  $29.9 \pm 7.0$  kg. The basic information about subjects was shown in Table 1.

călcâiului (LH) și în fiecare regiune s-au calculat parametri precum presiunea medie (MP), zona de contact (CA), integrala presiune-timp (PTI) și durata.

### Analiza statistică

Mai întâi s-a calculat media a trei încercări pentru fiecare subiect, apoi rezultatul testului K-S cu o singură probă arată că toate datele respectă distribuția normală. Testul t independent a fost utilizat pentru a compara variabilele dintre piciorul stâng și piciorul drept. Deoarece au existat diferențe semnificative între piciorul stâng și piciorul drept, doar datele obținute de la piciorul stâng au fost selectate pentru analiză. Influența diferitelor greutateți asupra presiunii plantare a fost analizată prin analiza de varianță unifactorială cu nivelul de semnificație  $\alpha = 0,05$  și intervalul de încredere de 95%.

## REZULTATE

Raportul de gen al subiecților a fost de 1:1, înălțimea medie a fost  $1,35 \pm 0,10$  m, iar greutatea medie a fost de  $29,9 \pm 7.0$  kg. Informațiile de bază ale subiecților sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: General characteristics of participants  
Tabelul 1: Caracteristicile generale ale participanților

Grade Clasa	1	2	3	4	5	6
Age (years) Vârsta (ani)	7.1±0.3	7.9±0.3	8.9±0.3	9.5±0.5	10.6±0.5	11.5±0.7
Height (m) Înălțime (m)	1.25±0.06	1.28±0.04	1.31±0.04	1.33±0.07	1.46±0.09	1.48±0.07
Weight (kg) Greutate (kg)	25.5±5.2	24.7±2.6	25.7±1.4	25.9±3.8	36.7±8.2	40.8±7.2
BMI IMC	15.9±1.81	14.9±0.9	14.9±0.5	14.4±0.94	16.8±1.9	18.5±3.05

The effect of age and weight were evaluated independently by the one-way ANOVA, and only the weight was approved to be important in the change of plantar pressure, where significant variations were observed within each weight bearing for the

Influența vârstei și greutateții au fost evaluate în mod independent prin ANOVA unifactorială și s-a confirmat că doar greutatea este importantă la modificarea presiunii plantare, observându-se variații semnificative la purtarea diferitelor greutateți pentru

parameters of MP ( $P = 0.002 < 0.05$ ), PTI ( $P = 0.001 < 0.05$ ) and Timecost ( $P = 0.006 < 0.05$ ).

As the weight of bag increased, plantar pressure increased in all ten regions, particularly MP ( $P = 0.034 < 0.05$ ) and PTI ( $P = 0.007 < 0.05$ ) at HM; besides, Timecost at MTH1 ( $P = 0.049 < 0.05$ ) and MP at MTH3 ( $P = 0.039 < 0.05$ ) and MTH4 ( $P = 0.006 < 0.05$ ) were demonstrated to be significantly affected by the weight increasing.

Comparing within weight groups, at the HM area, MP of 0% BW was significantly lower than that of 15% BW ( $P = 0.03 < 0.05$ ) and 20% BW ( $P = 0.002 < 0.05$ ); meanwhile, PTI of 0% BW and 5% BW at this region was apparently smaller than those of 15% BW ( $P = 0.006$  for 0% BW,  $p = 0.005$  for 5% BW) and 20% BW ( $P = 0.011$  for 0% BW,  $P = 0.01$  for 5% BW), respectively. Similarly, in terms of MP at MTH3 and MTH4, 0% BW and 5% BW at this region was apparently lower than those of 15% BW ( $P = 0.04$  for 0% BW of MTH3,  $p = 0.004$  for 0% BW of MTH4,  $P = 0.037$  for 5% BW of MTH3,  $p = 0.017$  for 5% BW of MTH4) and 20% BW ( $P = 0.017$  for 0% BW of MTH3,  $p = 0.005$  for 0% BW of MTH4,  $P = 0.015$  for 5% BW of MTH3,  $p = 0.018$  for 5% BW of MTH4) individually.

parametrii MP ( $P = 0,002 < 0,05$ ), ITP ( $p = 0,001 < 0,05$ ) și durata ( $p = 0,006 < 0,05$ ).

Pe măsură ce crește greutatea ghiozdanului, presiunea plantară crește în toate cele zece regiuni, în special MP ( $p = 0,034 < 0,05$ ) și PTI ( $P = 0,007 < 0,05$ ) la MH; în plus, durata la MTH1 ( $P = 0,049 < 0,05$ ) și MP la MTH3 ( $P = 0,039 < 0,05$ ) și MTH4 ( $P = 0,006 < 0,05$ ) s-au dovedit a fi afectate în mod semnificativ de greutatea în creștere.

Comparând grupele de greutate, în regiunea HM, MP la 0% BW a fost semnificativ mai mică decât cea de la 15% BW ( $p = 0,03 < 0,05$ ) și 20% BW ( $p = 0,002 < 0,05$ ); între timp, PTI la 0% BW și 5% BW în această regiune a fost aparent mai mică decât la 15% BW ( $P = 0,006$  pentru 0% BW,  $p = 0,005$  pentru 5% BW), respectiv la 20% BW ( $P = 0,011$  pentru 0% BW,  $P = 0,01$  pentru 5% BW). În mod similar, în ceea ce privește MP în regiunile MTH3 și MTH4, la 0% BW și 5% BW a fost aparent mai mică decât la 15% BW ( $P = 0,04$  pentru 0% BW la MTH3,  $p = 0,004$  pentru 0% BW la MTH4,  $P = 0,037$  pentru 5% BW la MTH3,  $p = 0,017$  pentru 5% BW la MTH4) și 20% BW ( $P = 0,017$  pentru 0% BW la MTH3,  $p = 0,005$  pentru 0% BW la MTH4,  $P = 0,015$  pentru 5% BW la MTH3,  $p = 0,018$  5% BW la MTH4).

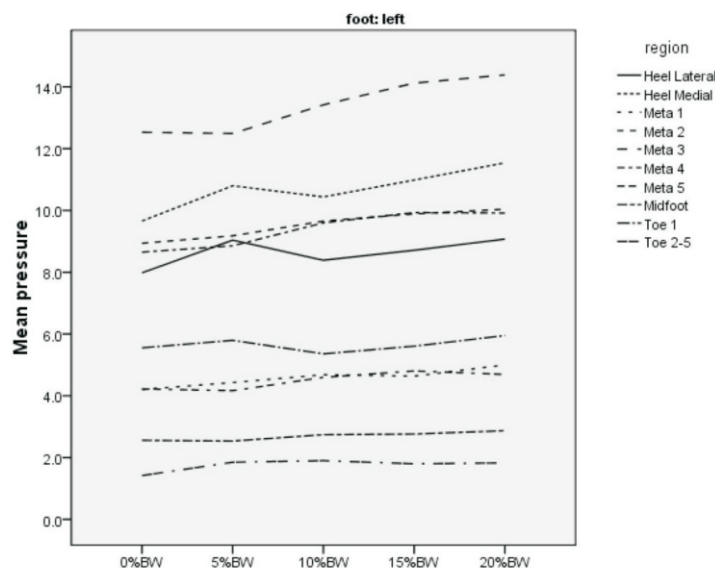


Figure 1. The variation of mean pressure in different school bags' weight for each region ( $N/cm^2$ )

Figura 1. Variația presiunii medii la utilizarea ghiozdanului cu diferite greutăți pentru fiecare regiune ( $N/cm^2$ )

Table 2: The mean pressure values in different school bags' weight for each region (N/cm<sup>2</sup>)  
 Tabelul 2: Valorile presiunii medii la utilizarea ghiozdanelor cu diferite greutateți pentru fiecare regiune (N/cm<sup>2</sup>)

Region Regiune	0%BW	5%BW	10%BW	15%BW	20%BW
T1	5.6±2.2	5.8±2.6	5.4±2.4	5.6±2.3	5.9±2.3
T2-5	1.4±0.9	1.8±1.4	1.9±1.7	1.8±1.7	1.7±1.2
MTH1	4.2±2.1	4.4±2.1	4.7±2.0	4.6±2.0	5.0±2.1
MTH2	8.9±2.7	9.2±2.5	9.7±2.7	9.9±2.9	10.0±2.9
MTH3	12.5±3.8	12.5±4.2	13.4±4.5	14.1±4.3	14.4±4.3
MTH4	8.7±2.3	8.9±2.4	9.6±2.4	9.9±2.6	9.9±2.5
MTH5	4.2±1.6	4.2±1.7	4.6±1.8	4.8±1.9	4.7±2.1
MF	2.6±0.8	2.5±0.8	2.7±0.8	2.8±0.8	2.9±0.8
MH	9.7±2.2	10.1±2.2	10.4±2.2	11.0±2.4	11.5±2.4
LH	8.0±1.6	8.3±1.9	8.4±1.8	8.7±2.0	9.1±2.1

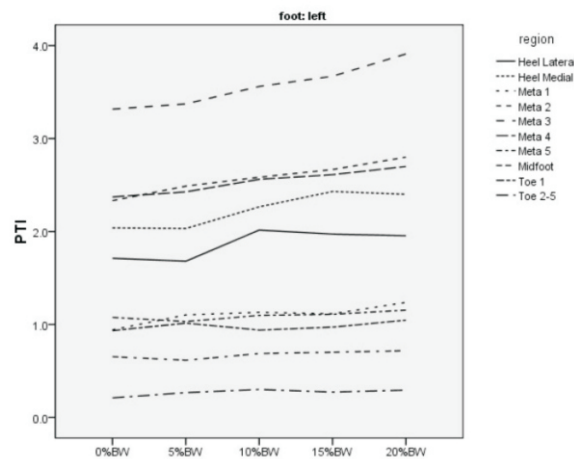


Figure 2. The variation of relative PTI in different school bags' weight for each region (%)  
 Figura 2. Variația PTI relative la utilizarea ghiozdanelor cu diferite greutateți pentru fiecare regiune (%)

Table 3: The relative PTI values in different school bags' weight for each region (%)  
 Tabelul 3: Valorile PTI relative la utilizarea ghiozdanelor cu diferite greutateți pentru fiecare regiune (%)

Region Regiune	0%BW	5%BW	10%BW	15%BW	20%BW
T1	0.9±0.4	1.0±0.5	0.9±0.5	1.0±0.5	1.0±0.4
T2-5	0.2±0.2	0.3±0.2	0.3±0.3	0.3±0.3	0.3±0.3
MTH1	0.9±0.5	1.1±0.6	1.1±0.6	1.1±0.5	1.2±0.6
MTH2	2.3±0.9	2.5±0.9	2.6±1.0	2.7±1.0	2.8±1.0
MTH3	3.3±1.2	3.4±1.3	3.6±1.4	3.7±1.3	3.9±1.4
MTH4	2.4±0.8	2.4±0.8	2.6±0.8	2.6±0.9	2.7±0.9
MTH5	1.1±0.5	1.0±0.5	1.1±0.5	1.1±0.5	1.2±0.6
MF	0.7±0.3	0.6±0.3	0.7±0.3	0.7±0.3	0.7±0.3
MH	2.0±0.7	2.0±0.8	2.3±0.7	2.4±0.9	2.4±0.8
LH	1.7±0.6	1.7±0.7	2.0±1.6	2.0±0.7	2.0±0.6

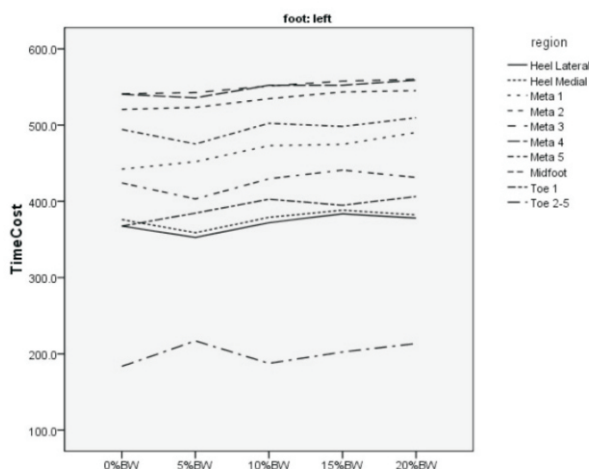


Figure 3. The variation of timecost in different school bags' weight for each region (%)  
 Figura 3. Variația duratei la utilizarea ghiozdanelor cu diferite greutăți pentru fiecare regiune (%)

Table 4: The timecost values in different school bags' weight for each region (%)  
 Tabelul 4: Valorile duratei la utilizarea ghiozdanelor cu diferite greutăți pentru fiecare regiune (%)

Region Regiune	0%BW	5%BW	10%BW	15%BW	20%BW
T1	367.5±104.3	384.6±92.2	402.8±105.6	394.9±106.7	406.4±101.0
T2-5	183.5±125.0	217.0±125.3	187.5±127.7	202.4±132.4	213.5±107.3
MTH1	442.3±106.8	452.0±84.0	473.1±95.4	474.7±102.0	490.3±87.8
MTH2	520.5±81.6	523.2±73.5	534.7±79.1	543.5±82.2	545.2±70.7
MTH3	540.9±72.0	542.7±69.7	551.3±75.7	557.8±75.4	560.0±68.0
MTH4	540.4±72.7	535.9±71.1	552.3±71.3	552.3±81.3	559.0±70.9
MTH5	494.3±95.4	475.3±110.3	502.5±87.7	498.2±94.0	509.6±91.6
MF	424.1±86.6	403.2±86.7	429.6±82.2	441.0±91.9	431.3±85.3
MH	376.1±83.9	358.9±86.0	379.0±83.5	388.5±92.3	382.3±84.5
LH	367.6±82.2	352.6±84.8	372.1±84.4	383.6±91.7	378.0±84.6

## DISCUSSION

This study measured 60 healthy primary students' plantar pressure distribution with varied weight bearing and then systematically explored the relationship between the weight bearing and plantar pressure in terms of parameters of MP, CA, PTI and Timecost; finally a safety weight bearing threshold was proposed. Our outcomes show that when the

## DISCUȚII

Acest studiu a măsurat distribuția presiunii plantare la 60 de elevi sănătoși la purtarea unor greutăți diferite și apoi s-a explorat sistematic relația dintre greutate și presiunea plantară prin intermediul parametrilor MP, CA, PTI și durata, iar în cele din urmă a fost propus un prag de siguranță al greutății. Rezultatele noastre arată că, atunci când greutatea a

weight exceeded 15% BW, MP, PTI and Timecost increased dramatically. Thereby, our study suggested that the weight of primary students' bag should not exceed 15% BW.

According to the tendency of plantar pressure with the weight bearing increasing, pressure at forefoot and rear foot rose fast, particularly at the MTH3 and MH. This finding implied that if child carries the bag for a long time, the heavy school bag might influence the child's forefoot and medial heel most, which could cause the collapse of transverse arch and make the foot in a posture of eversion. Additionally, from the result of CA, where the CA increased at arch, it suggested that eversion happened in order to keep balance whilst walking.

Studies [10-15] also reported that a larger plantar pressure loaded on forefoot could cause an increased possibility of *varus* or *valgus* deformity when children walked carrying schoolbag. Whereas, Meng Zhaoli *et al.* [10] studied the plantar pressure distribution of school-aged children with different schoolbag weights, and their results implied that the peak pressure under 2nd and 3rd metatarsals increased with 4 kg bags weight bearing whilst normal walking and the center of pressure vibrated a lot in the medial-lateral direction; besides, they also suggested that possibility of *varus* or *valgus* deformity was high as the schoolbag weight increased. The results of our study were consistent with the above ones.

In our study, an important finding of a threshold value of safety weight bearing for primary students was obtained and our ANOVA analysis significantly showed that pressure of the 0% BW, 5% BW and 10% BW was significantly lower than those of 15% BW and 20% BW. In addition, in the group of younger students, 5% BW weight bearing made the pressure shift from the rear foot to the forefoot, but the same change happened for elder students at 15% BW. This result also implied that a heavy bag was more harmful to the younger students.

Although positive results were found in our study, limitations such as walking velocity still existed and should be read with caution, since the velocity was selected by the children themselves and it might affect the way of gait and foot loading. Further, influence of

depășit 15% BW, MP, PTI și durata au crescut dramatic. Astfel, studiul nostru a sugerat că greutatea ghiozdanelor elevilor din învățământul primar nu ar trebui să depășească 15% din greutatea corporală.

Conform tendinței presiunii plantare de a crește odată cu greutatea, presiunea în zonele antepiciorului și retropiciorului a crescut rapid, în special la MTH3 și MH. Această constatare a sugerat că, dacă elevul poartă ghiozdanul un timp îndelungat, greutatea acestuia ar putea influența cel mai mult zona antepiciorului și partea mediană a călcâiului, ceea ce ar putea provoca lăsarea boltei transversale și eversia piciorului. În plus, pornind de la rezultatul obținut pentru CA, creșterea CA în zona bolții a sugerat că eversia a avut loc pentru a menține echilibrul în timpul mersului.

Unele studii [10-15] au raportat, de asemenea, că o presiune plantară mai mare la nivelul antepiciorului ar putea mări șansele de apariție a deformărilor de tip *varus* sau *valgus* atunci când copiii merg cu ghiozdanul în spate. Meng Zhaoli și colab. [10] au studiat distribuția presiunii plantare la copii de vârstă școlară cu ghiozdane de diferite greutăți, iar rezultatele lor au sugerat că presiunea maximă la al 2-lea și al 3-lea metatarsian a crescut la purtarea unui ghiozdan cu greutatea de 4 kg, în timpul mersului normal, iar centrul de presiune a vibrat mult în direcția medial-laterală; în plus, aceștia au sugerat că posibilitatea apariției deformărilor de tip *varus* sau *valgus* a crescut odată cu creșterea greutății ghiozdanului. Rezultatele studiului nostru au fost în concordanță cu cele de mai sus.

Prin intermediul studiului nostru, am obținut valoarea limită de greutate a ghiozdanului pentru elevii de școală primară, iar analiza ANOVA a arătat că presiunea pentru 0% BW, 5% BW și 10% BW a fost redusă în mod semnificativ față de cea pentru 15% BW și 20% BW. În plus, în grupa elevilor mai mici, greutatea de 5% BW a deplasat presiunea de la retropicior la antepicior, aceeași schimbare având loc la elevii mai mari la greutatea de 15% BW. Acest rezultat a sugerat, de asemenea, că ghiozdanul cu greutate mai mare este dăunător elevilor mai mici.

Deși s-au obținut rezultate pozitive, încă există limitări, cum ar fi viteza mersului, și trebuie luate în considerare cu atenție, deoarece viteza a fost aleasă de către copil și ar putea afecta, la rândul ei, mersul și încărcarea picioarelor. Mai mult, trebuie discutate în



weight bearing on the gait cycle, the center of pressure trajectory, the angle between foot and the axes should be further discussed.

## CONCLUSION

Overall, our study summarized that 15% BW was a threshold of a safety weight bearing for children and school bag's weight of primary students should be limited to less than 15% BW.

### Acknowledgments

This study was funded by Guangzhou Huadu Science and Technology Plan Projects (2012, HD12CXY-G0016). We thank Sichuan University with study design and coordination of data collection.

## REFERENCES

- Hong, Y., Cheung, C.K., Gait and posture responses to backpack load during level walking in children, *Gait and Posture*, **2003**, 17, 28-33.
- Foiasi, T., Pantazi, M., Children's Footwear – Health, Comfort, Fashion, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 4, 45-60.
- Malcoci, M., Darii, D., Influence Study of Satchels' Weight on Children's Health, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 3, 53-60.
- Troussier, B., Davoine, P., Gaudemaris, R.D. *et al.*, Back pain in school children a study among 1178 pupils, *Scand J Rehabil Med*, **1994**, 26, 3, 143-146.
- Johnson, R.F., Knapik, J.J., Symptoms during load carrying effects of mass and load distribution during a 20 km road march, *Percept Motor Skills*, **1995**, 81, 1, 331-338.
- Zhou, J., Li, T., Xu, B., Chen, W., Investigation of Children's Plantar Pressure Distribution with Varied Angle of Hallux, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2015**, 15, 1, 3-14.
- Zhou, J., Song, Y., Xu, B., Chen, W., Features of Plantar Pressure Distribution of Chinese Children Aged between Two and Eleven, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 135-146.
- Zhou, J., Zhang, Y., Chen, W., Xu, B., Investigation of Children's Foot Arch Based on the Variation Between Static and Dynamic Footprint, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 4, 205-216.
- Forjuoha, S.N., Schuchmann, J.A., Lane, B.L., Correlates of heavy backpack use by elementary school children, *Public Health*, **2004**, 118, 7, 532-535.
- Meng, Z., Yuan, W., Distribution of Planter Pressure in School Children during Walking with Different Loads on Their Backs, *J Biomed Eng*, **2008**, 25, 4, 852-855.
- Chen, H., Liu, H., Zhang, J. *et al.*, Study on Plantar Pressure Distribution of People Walking with Different Backpack Load, *J Biomed Eng*, **2013**, 30, 3, 525-529.
- Zhou, L., Jiang, W., Liu, Q., Effect of different load on planter Pressure in Children during walking, *Hebei Medicine*,

continuare influența greutății asupra ciclului mersului, traiectoria centrului de presiune, unghiul dintre picior și axe.

## CONCLUZII

Per ansamblu, în urma studiului nostru, am ajuns la concluzia că pragul de greutate de 15% BW reprezintă unul sigur pentru copii, iar greutatea ghiozdanului elevilor ar trebui să se limiteze la mai puțin de 15% BW.

### Mulțumiri

Acest studiu a fost finanțat de Autoritatea privind Proiectele Științifice și Tehnologice Guangzhou Huadu (2012, HD12CXY-G0016). Mulțumim Universității Sichuan pentru designul de studiu și coordonarea colectării datelor.

**2014**, 20, 7, 1173-1176.

13. An, D.H., Yoon, J.Y., Yoo, W.G. *et al.*, Comparisons of the gait parameters of young Korean women carrying a single-strap bag, *Nurs Health Sci*, **2010**, 12, 87-93.
  14. Garciaguirre, J.S., Adolph, K.E., Shrout, P.E., Baby Carriage: Infants Walking With Loads, *Child Dev*, **2007**, 78, 2, 664-680.
  15. Gelalis, I.D., Ristanis, S., Nikolopoulos, A. *et al.*, Load rate patterns in scoliotic children during gait: the impact of the schoolbag carriage and the importance of its position, *Eur Spine J*, **2012**, 21, 1936-1941.
- 

Article received/Data primirii articolului: 22.05.2015

Accepted/Acceptat la data: 21.08.2015

Rodica Roxana CONSTANTINESCU<sup>1\*</sup>, Gabriel ZĂINESCU<sup>2</sup>, Daniela Simina ȘTEFAN<sup>3</sup>, Carmen SÎRBU<sup>4</sup>, Petre VOICU<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University Politehnica of Bucharest, Romania

<sup>2</sup>INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania

<sup>3</sup>University Politehnica of Bucharest, Department of Analytic Chemistry and Environmental Engineering, 1-7 Polizu, Bucharest, Romania

<sup>4</sup>Research Institute for Soil Science and Agrochemistry, Bucharest Romania

#### PROTEIN BIOFERTILIZER DEVELOPMENT AND APPLICATION ON SOYBEAN CULTIVATED DEGRADED SOIL

**ABSTRACT.** This paper addresses the priority area of greening tanneries by recovering hide waste as fertilizing biocomposites. The paper presents the development of protein biofertilizers and their application in agriculture for plant growth and remediation of nutrient-poor soil. The aim was to obtain protein biofertilizers and apply them to soybean crop having the effect of stimulating the metabolism, speeding the productive phase, stimulating the defense system of the plant. We also obtained healthy plants and increases in production quality upon application of fertilizing biocomposites based on collagen hydrolysate. The highest increase of production was recorded for variants to which the protein biofertilizer was applied before sowing.

**KEY WORDS:** pelt waste, protein biofertilizer, soil, soybeans

#### OBTINEREA UNUI BIOFERTILIZATOR PROTEIC SI APLICAREA ACESTUIA PE SOL DEGRADAT CULTIVAT CU SOIA

**REZUMAT.** Lucrarea abordează domeniul prioritar de ecologizare a tabacariilor prin valorificarea deșeurilor de piei ca biocompozite fertilizante. În lucrarea de față se prezintă obținerea de biofertilizatori proteici și aplicarea acestora în agricultură pentru creșterea plantelor și remedierea solurilor sărace în substanțe nutritive. S-a urmărit obținerea unor biofertilizatori proteici care s-au aplicat ulterior la cultura de soia având ca efect stimularea metabolismului, grabirea fazei productive, stimularea sistemului de autoapărare al plantei. De asemenea, s-au obținut plante sănatoase și sporuri de producție de calitate superioară la aplicarea biocompozitelor fertilizante pe baza de hidrolizat de colagen. Cel mai mare spor de producție s-a obținut la variantele la care s-a aplicat biofertilizatorul proteic înainte de însămânțare.

**CUVINTE CHEIE:** deseuri piei gelatina, biofertilizator proteic, sol, soia

#### L'OBTENTION ET L'APPLICATION D'UN BIOFERTILISANT PROTÉIQUE SUR LES SOLS DÉGRADÉS CULTIVÉS AVEC SOJA

**RÉSUMÉ.** Cet article aborde le domaine prioritaire d'écologisation des tanneries par la valorisation des déchets de peau comme biocomposites fertilisants. L'article présente l'obtention des biofertilisants protéiques et leur application dans l'agriculture pour la croissance des plantes et l'amélioration des sols pauvres en éléments nutritifs. L'objectif a été d'obtenir des biofertilisants protéiques qui ont été ensuite appliqués aux cultures de soja ayant pour effet la stimulation du métabolisme, l'accélération de la phase productive, la stimulation du système de défense de la plante. On a obtenu aussi des plantes saines et des rendements de production de qualité supérieure ensuite l'application des biocomposites fertilisants à base de hydrolysate de collagène. Le plus fort rendement de production a été enregistré pour les variantes dont on a appliqué le biofertilisant avant le semis.

**MOTS-CLÉS:** déchets de peau, biofertilisant protéique, sol, soja

## INTRODUCTION

The amount of solid waste generated by the leather industry is high and the use of this waste as fertilizer is an alternative to disposal, with a low potential impact on the environment [1, 2]. Over time, waste from processing raw hides, fleshings, trimmings and splits resulting from tanneries have been disposed of in landfills. However, increasingly higher local restrictions on waste disposal in landfills and high incineration costs have prompted

## INTRODUCERE

Cantitatea de deșeuri solide generată de industria de pielărie este mare, iar utilizarea acestor deșeuri ca fertilizatori reprezintă o alternativă pentru eliminarea lor, cu un impact potențial scăzut asupra mediului [1, 2]. De-a lungul timpului, deșeurile de la prelucrarea pieilor crude, șeruitura, ștuțuitura și șpalturile rezultate de la tăbăcării au fost eliminate la gropile de gunoi. Cu toate acestea, restricțiile locale din ce în ce mai mari referitoare la eliminarea deșeurilor la gropile de gunoi

\* Correspondence to: Rodica Roxana CONSTANTINESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, e-mail: rodica.roxana@yahoo.com

the search for alternative treatments. Many scientific groups have directed their research towards finding a recycling and treatment process for this waste [3-7].

The agrochemical tests made in our country in vegetation pots and experimental lots have shown that the addition of protein hydrolysates in a complex mineral matrix to corn and sunflower crops increases the nitrogen content in plants and leads to a significantly higher harvest than the variants without collagen hydrolysate [8-10].

In Romania, some research has been conducted to assess the effect of leather industry activity on crops of commercial interest [11-17].

Other research papers present various fertilizing solutions based on potassium and ammonium phosphates and polyphosphates, and protein hydrolysates used as fertilizers in both large crops and intensive crops of greenhouses and solariums, with extraroot application or by drip irrigation. The use of hydrolysed proteins mixed with potassium polyphosphates is also mentioned, to increase agricultural production by increasing the absorption of phosphorus and potassium [18].

The aim of this paper was to obtain protein biofertilizers to be subsequently applied to soybean crop. Soybean is one of the plants of greatest importance for human and animal nutrition and for the industry. Soybean seeds contain 30% protein and 17-25% oil. Soybean ameliorates the physical attributes of the soil due to the symbiosis that sets in between the root system and nitrogen-fixing bacteria (*Bradyrhizobium Japonicum*). This symbiosis results in the development of special formations (nodules) for fixing atmospheric nitrogen to the benefit of the plant. Improving nitrogen content in the soil, soybean is a good predecessor for plants that do not belong to the Fabaceae family (legumes), as it leaves large amounts of nitrogen in the soil, between 60 and 180 kg/ha.

This work was aimed at obtaining protein biofertilizers, and subsequently using them in soybean crops in order to stimulate metabolism, speed productive phase, stimulate the defense system of the plant.

și costurile ridicate de incinerare au stimulat căutarea unor tratamente alternative. Multe grupuri științifice și-au orientat cercetările în direcția găsirii unui proces de reciclare și tratare a acestor deșeuri [3-7].

În urma testărilor agrochimice efectuate în țara noastră în vase de vegetație și loturi experimentale, s-a observat că adăugarea hidrolizatorilor proteice într-o matrice minerală complexă la culturile de porumb și floarea soarelui duce la creșterea conținutului de azot în plante, precum și la o recoltă semnificativ mai mare comparativ cu varianta ce nu conține hidrolizatul de colagen [8-10].

În România, s-au efectuat unele cercetări în vederea evaluării efectului activității din industria de pielărie asupra dezvoltării culturilor de interes comercial [11-17].

Alte lucrări de cercetare prezintă diverse soluții de fertilizanți pe bază de fosfați, polifosfați de potasiu și amoniu și hidrolizate proteice utilizate ca fertilizanți atât în cultura mare, cât și cea intensivă din sere și solarii, aplicarea acestora realizându-se extraradicular sau prin udare cu picătura. De asemenea, se menționează utilizarea proteinelor hidrolizate în amestec cu polifosfații de potasiu pentru creșterea producției agricole, prin mărirea absorbției fosforului și potasiului [18].

În această lucrare s-a urmărit obținerea unor biofertilizatori proteici, aplicați la cultura de soia. Soia este una din plantele agricole de cea mai mare importanță pentru alimentația umană, alimentația animalelor și industrie. Semințele de soia conțin peste 30% substanțe proteice și 17-25% ulei. Soia este o plantă amelioratoare a însușirilor fizice ale solului datorită simbiozei care se instalează între sistemul radicular și bacteriile fixatoare de azot (*Bradyrhizobium Japonicum*). Această simbioză are ca rezultat dezvoltarea unor formațiuni speciale (nodozități) destinate funcției de fixare a azotului atmosferic în beneficiul plantei. Îmbunătățind solul în azot, soia este o bună premergătoare pentru plantele care nu aparțin familiei Fabaceae (leguminoase), lăsând în sol cantități mari de azot, între 60-180 kg/ha.

Această lucrare a avut ca scop obținerea unor biofertilizatori proteici, utilizarea lor la cultura de soia în vederea stimulării metabolismului, grăbirii fazei productive, stimulării sistemului de autoapărare al plantei.

## EXPERIMENTAL

### Materials and Methods

Untanned waste is obtained from SC Pielorex Jilava, Ilfov County and were stored at room temperature and analyzed to determine pH, moisture, ash, total Kjeldahl nitrogen (TKN) and fats using conventional methods. Waste was ground using a TC 32 grinder (double knives) from SAP, Italy, and waste hydrolysis was conducted in a 50L autoclave. For the hydrolysis process, technical grade  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  was used.

The soil used for agrochemical experiments, stagnic albeluvisol, originating from the Băneasa area.

The physical-chemical analyses of the biofertilizer obtained in the experiments were conducted at the National Research and Development Institute for Soil Science, Agricultural Chemistry and Environmental Protection - ICPA Bucharest, in the fertilizer testing and quality control laboratory.

#### *Obtaining the Protein Biofertilizer*

The protein biofertilizer for plant growth and nutrient-poor soils was obtained by hydrolysis of protein waste in alkaline medium.

The hydrolysis process was carried out as follows: an amount of 10 kg of pelt waste is washed with running water at 20-25°C in a drum for 30-60 minutes and delimed with 2-2.5% ammonium sulfate for 2-3.5 hours; waste is ground using a TC 32 grinder (double knives) from SAP company, Italy. The mixture is hydrolyzed at a temperature of 75-80°C for 1.5-3.5 hours, with the addition of 3-4.5%  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  dipotassium phosphate to adjust pH, and improve the nutritional properties by adding phosphorus and potassium needed for growth and development of plants.

#### *Physical-Chemical Characterisation of the Protein Biofertilizer*

The chemical composition of the protein biofertilizer for plants and nutrient-poor soils, obtained by alkaline hydrolysis, is presented in Tables 1 and 2.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale și metode

Deșeurile netăbăcite au fost obținute de la SC Pielorex Jilava, jud. Ilfov și au fost păstrate la temperatura camerei și analizate pentru determinarea pH-ului, umidității, cenușii, azotului total Kjeldahl (TKN) și grăsimii utilizând metode uzuale. Mărunțirea deșeurilor s-a realizat cu o mașină de tocat tip TC 32 (cuțite duble) de la firma SAP - Italia și hidroliza deșeurilor într-o autoclavă de 50L. Pentru procesul de hidroliză s-a utilizat  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  tehnic.

Solul utilizat pentru realizarea experimentărilor agrochimice a provenit din zona Băneasa, sol de tipul luvosol albic stagnogleic.

Analizele fizico-chimice ale biofertilizatorului obținut în experimentări au fost efectuate în cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului - ICPA, București, în Laboratorul de încercări și controlul calității îngrășămintelor.

#### *Obținerea biofertilizatorului proteic*

Obținerea biofertilizatorului proteic destinat plantelor și solurilor sărace în substanțe nutritive s-a efectuat printr-o hidroliză a deșeurilor proteice în mediu alcalin.

Procesul de hidroliză a fost următorul: o cantitate de 10 kg de deșeuri de piele gelatină se spală cu apă curentă la temperatura de 20-25°C într-un butoi, timp de 30-60 minute și este decalcificată cu 2-2,5% sulfat de amoniu timp de 2-3,5 ore; mărunțirea deșeurilor se face cu o mașină de tocat tip TC 32 (cuțite duble) de la firma SAP - Italia. Hidroliza amestecului se face la temperatura de 75-80°C timp de 1,5-3,5 ore, cu adăugarea de 3-4,5% fosfat dipotasic  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ , pentru corectarea pH-ului și îmbunătățirea proprietăților nutritive prin adaosul de fosfor și potasiu necesar creșterii și dezvoltării plantelor.

#### *Caracterizarea fizico-chimică a biofertilizatorului proteic*

Compoziția chimică a biofertilizantului proteic destinat plantelor și solurilor sărace în substanțe nutritive obținut printr-o hidroliză alcalină este prezentată în Tabelele 1 și 2.

Table 1: Physical-chemical characteristics of the protein biofertilizer  
 Tabelul 1: Caracteristicile fizico-chimice ale biofertilizantului proteic

No. Nr. crt.	Characteristic, UM Caracteristică, UM	Value Valoare	Test standard Standard de metodă
1.	Volatile matter, % Materii volatile, %	21.49	SR EN ISO 4684 -2006
2.	Extractible substances, % Substanțe extractibile, %	undetectable nedetectabil	SRENISO 4048 - 2008
3.	Total ash, % Cenușă totală, %	6.59/30.67	SR EN ISO 4047 - 2002
4.	Total nitrogen, % Azot total, %	6.49/13.68	SR ISO 5397-1996
5.	Dermal substance, % Substanță dermică, %	8.94/36.47	SR ISO 5397 - 1996
6.	Metal oxides, % Oxizi metalici, %	1.01/4.08	ICPI method Metodă ICPI
7.	pH of aqueous extract pH extract apos	7-7.5	SRENISO 4045 -2008

Table 2: Chemical composition of the protein biofertilizer  
 Tabelul 2: Compoziția chimică a biofertilizantului proteic

No. Nr. crt.	Determination Determinare efectuată	U.M.	Value Valoare	Test method Metodă de încercare utilizată
1	Total nitrogen (Nt) Azot total (Nt)	%	11.14	Total nitrogen determination with chromium (PTL 02 – Method 4.5) Determinare azot total cu crom (PTL 02 – Metoda 4.5)
2	Total phosphorus (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) Fosfor total (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	%	2.43	Determination by molecular absorption spectrometry from the extract obtained by mixed acid digestion Determinare prin spectrometrie de absorbție moleculară din extractul obținut prin mineralizare cu amestec de acizi
3	Water soluble potassium (K <sub>2</sub> O) Potasiu solubil în apă (K <sub>2</sub> O)	%	3.77	Flame photometric determination from the extract obtained by mixed acid digestion Determinare flamfotometrică din extractul obținut prin mineralizare cu amestec de acizi
4	Total magnesium (Mg) Magneziu total (Mg)	%	0.127	Determination by atomic absorption spectrometry (AAS) from the extract obtained by mixed acid digestion Determinare prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) din extractul obținut prin mineralizare cu amestec de acizi
5	Total iron Fier total	mg/Kg	333.2	Determination by atomic absorption spectrometry (AAS) from the extract obtained by mixed acid digestion Determinare prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) din extractul obținut prin mineralizare cu amestec de acizi

Physical-chemical analyses indicated a biofertilizer with the composition of N11P2K4 with the possibility of using it in agriculture.

#### Soil Characterisation

The soil used to conduct agrochemical experiments, stagnic albeluvisol, originated in the Băneasa area, and was analyzed according to ICPA instructions (ICPA modified Henin-Feodoroff method).

The analytical data from particle size analysis shown in Figure 1 showed a number of aspects related to the particle size fractions. Clay (< 0.002 mm) values range between 26.4 and 34.0%. The dust content gradually increases in the soil profile, from surface to depth, in the range of 36.8-39.4%. In turn, the sand content increases from surface to depth, from 29.2% to 31.0%.

In terms of textural classes, this soil falls within the category of dusty clay soils.

În urma analizelor fizico-chimice a rezultat un biofertilizator cu compoziția N11P2K4 cu posibilitatea de utilizare în agricultură.

#### Caracterizarea solului

Solul utilizat pentru realizarea experimentărilor agrochimice a provenit din zona Băneasa, sol de tipul luvosol albic stagnogleic și a fost analizat conform instrucțiunilor ICPA (metoda Henin-Feodoroff modificată ICPA).

Datele analitice obținute în urma analizei granulometrice prezentate în Figura 1 au pus în evidență o serie de aspecte legate de conținutul fracțiunilor granulometrice. Argila (< 0,002 mm) are valori cuprinse între 26,4-34,0%. Conținutul de praf crește treptat pe profilul de sol, din orizontul de suprafață spre adâncime, în limitele 36,8-39,4%. La rândul lui, conținutul de nisip crește de la suprafață spre profunzime, de la valori de 29,2% la valori de 31,0%.

Din punctul de vedere al claselor texturale, acest sol se încadrează în categoria solurilor lut prăfoase.

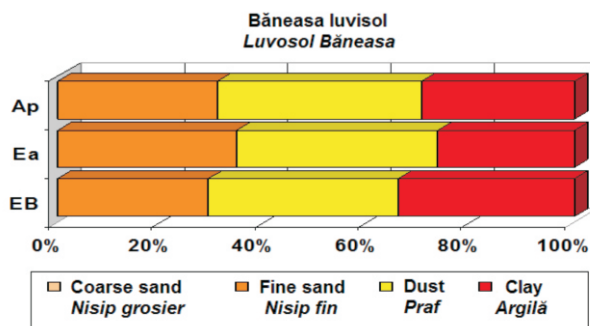


Figure 1. Particle size distribution in Băneasa luvisol  
Figura 1. Granulometria Luvosolului de la Băneasa

#### Agrochemical Testing of the Protein Biofertilizer

Agrochemical testing of protein biofertilizer was conducted in the greenhouse of INCDPAPM-ICPA Bucharest, experiments being performed in Mitscherlich vegetation pots in which 20 kg soil were introduced. The agrochemical experiments were performed on soybean (Figure 2) and the soil was stagnic albeluvisol (Figure 3).

#### Testarea agrochimică a biofertilizatorului proteic

Testarea agrochimică a biofertilizantului proteic s-a desfășurat în Casa de vegetație a INCDPAPM-ICPA București, experimentele fiind amplasate în vase de vegetație de tip Mitscherlich, în care s-au introdus 20 kg sol. Experimentările agrochimice s-au efectuat pe cultura de soia (Figura 2) și pe un sol de tipul luvosol albic stagnogleic (Figura 3).



Figure 2. Soybeans  
Figura 2. Boabe soia



Figure 3. Băneasa luvisol  
Figura 3. Luvosol Băneasa

The experiments were carried out using a control and two application doses (0.1%, 0.2%).

According to the test methodology, for each of the combinations of experimental factors, three repetitions were made. The agrochemical testing scheme used is shown in Table 3.

Experimentările s-au efectuat utilizând un martor și două doze de aplicare (0,1%, 0,2%).

Conform metodologiei de testare, pentru fiecare dintre combinațiile factorilor experimentali s-a asigurat un număr de trei repetiții. Schema de testare agrochimică utilizată este prezentată în Tabelul 3.

Table 3: Agrochemical testing scheme  
Tabelul 3: Schema de testare agrochimică

Experimental variant <i>Varianta experimentală</i>	Dose <i>Doza aplicată</i>
Unfertilized control (R0) <i>Martor nefertilizat (R0)</i>	-
Dose 1 (R1) <i>Doza 1 (R1)</i>	0.1%
Dose 2 (R2) <i>Doza 2 (R2)</i>	0.2%

Soil humidity in vegetation pots was set to a constant level of 70% of soil capacity. The tested biofertilizer was embedded in the soil.

Umiditatea solului în vasele de vegetație s-a asigurat la un nivel permanent de 70% din capacitatea solului. Biofertilizantul testat s-a încorporat în sol.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The application of biofertilizer aimed at stimulating the processes of germination, seedling growth, deep rooting and rigorous plant development.

Table 4 shows the influence of the soil (luvisol-Băneasa) and protein biofertilizer mixture (R1-0.1% dose, R2 - 0.2% dose) on the growth of the vegetative part after 10, 25 and 40 days compared to unfertilized control, R0.
















## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Prin aplicarea biofertilizatorului s-a urmărit stimularea proceselor de germinare, creșterea plănuțelor, înrădăcinarea profundă și dezvoltarea riguroasă a plantelor.

În Tabelul 4 se poate urmări influența amestecului dintre sol (Luvosol-Băneasa) și biofertilizatorul proteic (R1 - doza 0,1%, R2 - doza 0,2%) asupra creșterii părții vegetative după 10, 25 și 40 zile comparativ cu martorul nefertilizat, R0.



Table 4: Appearance of experimental crops: R0 - unfertilized soil control sample, R1 - 0.1% fertilizer, R2 - 0.2% fertilizer  
 Tabelul 4: Aspectul culturilor experimentale: R0 - martor sol nefertilizat, R1 - 0,1% fertilizator, R2 - 0,2% fertilizator

	R0	R1	R2
Soil treatment <i>Tratare sol</i>			
Sowing <i>Însămânțare</i>			
10 days <i>10 zile</i>			
25 days <i>25 zile</i>			
40 days <i>40 zile</i>			

It is noted that in the variants treated with biofertilizer, regardless of the applied dose, plant growth was statistically significant also judging by nodule growth.

Figure 4 illustrates how the soybean plant variants R2 with 0.2% fertilizer dose (27.5 cm) and R1 with 0.1% dose (24.5 cm) are higher compared to the control, R0 (15 cm).

Se remarcă faptul că la variantele tratate cu biofertilizator, indiferent de doza aplicată, creșterea plantelor a fost semnificativă, constatată statistic și din creșterea nodozităților.

Din Figura 4 se observă că înălțimea plantelor de soia este mai mare la varianta tratată R2 în doza de 0,2% (27,5 cm) și varianta R1 în doza de 0,1% (24,5 cm) față de varianta martor R0 (15 cm).

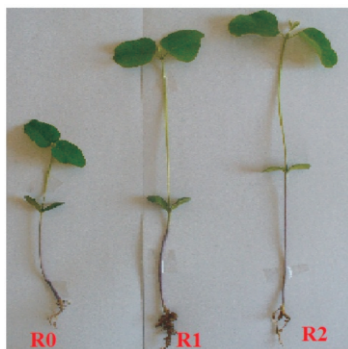


Figure 4. The effect of biofertilizer on plant growth: R0 (control), R1 (0.1% fertilizer), R2 (0.2% fertilizer)  
 Figura 4. Efectul biofertilizatorului asupra creșterii plantelor: R0 (martor), R1 (0,1% fertilizator), R2 (0,2% fertilizator)

To determine the influence of treatments on soybean plants, results were compared to an untreated variant and were statistically processed. Results of agrochemical testing on soybean crop are presented in Figure 5.

Pentru a stabili influența tratamentelor asupra plantelor de soia, rezultatele s-au comparat cu o variantă netratată și s-au prelucrat statistic. Rezultatele testărilor agrochimice obținute pe cultura de soia sunt prezentate în Figura 5.

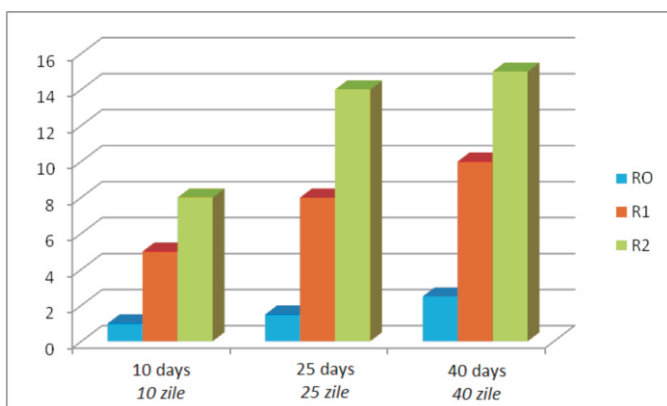


Figure 5. Influence of protein biofertilizer on soybean plant growth  
 Figura 5. Influența biofertilizatorului proteic asupra dezvoltării plantei de soia

Production increases and higher production obtained in the case of using the protein biofertilizer are mainly due to the collagen hydrolysate derived from pelt waste in the basic fertilization applied (Figure 6).

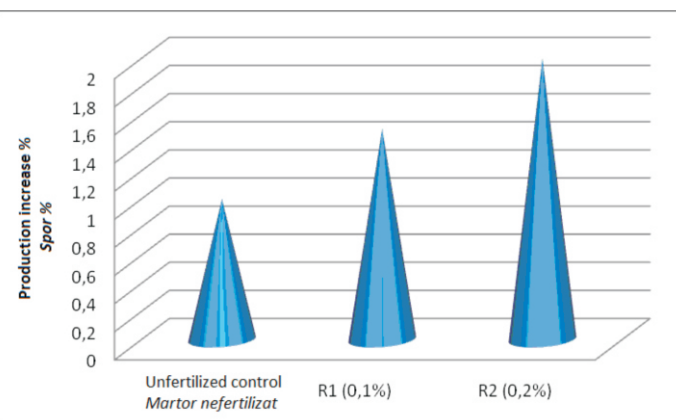


Figure 6. Production increases (%) obtained compared to unfertilized control  
 Figura 6. Sporurile de producție (%) obținute față de martorul fără fertilizare de bază

The experimentally obtained fertilizer led to a significant increase by 20% compared to the unfertilized control. There were no significant differences between the application doses (0.1% and 0.2%).

Sporurile de producție și producția mai mare obținută în cazul fertilizării cu biofertilizator proteic se datorează în special hidrolizatului de collagen provenit de la deșeurile de piele gelatină în fertilizarea de bază aplicată (Figura 6).

Fertilizantul obținut experimental a realizat o creștere semnificativă cu 20% mai mare față de martorul fără fertilizare de bază. Între dozele de aplicare (0,1% și 0,2%) nu s-au remarcat diferențe semnificative.

## CONCLUSIONS

A protein biofertilizer was obtained from rawhide waste from leather processing through alkaline hydrolysis with a significant N11P2K4 composition for agriculture, which was used to fertilize soybean crop.

The protein biofertilizer based on collagen hydrolysate had a positive effect on the accumulation of N, P, K, in the clayish nutrient-poor soil and yielded healthy plants.

The protein biofertilizer applied to the soil before sowing (in proportions of 10 and 20 kg/m<sup>2</sup>) stimulated significant production increases.

It was found that the protein biofertilizer influences soybean seed germination compared to the control, such that the soybean plant height is larger for the R1 variant treated in the dose of 0.1% (24.5 cm) and for R2, at 0.2% (27.5 cm) compared to the control, R0 (15 cm).

In conclusion, it was found that protein biofertilizer samples obtained from pelt waste gave very good results in terms of soybean plant growth.

### Acknowledgements

The work has been funded by the Romanian Ministry of Education through project PN 09 10 02 17: "Innovative Biotechnology Applied to Skins Waste for Use in Industry and Agriculture", "Nucleu" Programme, 2009-2015.

## REFERENCES

- Oliveira, L.C.A., Dallago, R.M., Nascimento Filho, I., "Process of recycling leather tanning solid residues by chrome extraction and recuperation of the decontaminated" Patent BR PI 001538, **2004**.
- Lima, D.Q., Oliveira, L.C.A., Bastos, A.R.R., Carvalho, G.S., Marques, J.G.S.M., Carvalho, J.G., Souza G.A., Leather Industry Solid Waste as Nitrogen Source for Growth of Common Bean Plants, *Applied and Environmental Soil Science*, **2010**, 344-347.
- Brown, E.M., Taylor, M.M., Marmer, W.N., Production and potential uses of co-products from solid tannery waste, *J Am Leather Chem As*, **1996**, 91, 10, 270-276.
- Silveira, I.C.T., Rosa, D., Monteggia, L.O., Romeiro, G.A., Bayer, E., Kutubuddin, M., Low temperature conversion of sludge and shavings from leather industry, *Water Sci Technol*, **2002**, 46, 10, 277-283.
- Kamaludeen, S.P.B., Arunkumar, K.R., Avudainayagam, S., Ramasamy, K., Bioremediation of chromium contaminated environments, *Indian J Exp Biol*, **2003**, 41, 9, 972-985.
- Deselnicu, V., Maier, S., Badea, N., Buciscanu, I., Vaduva, A., Papakonstantinou, D., Reduction of Fats from Waste Waters in Sheepskin Tanneries, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4, 3-16.
- Deselnicu, V., Vaduva, A., Lombardi G., Fat Reduction in the Waste Waters of Sheepskin Tannery, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 3, 28-34.

## CONCLUZII

S-a obținut un biofertilizator proteic din deșeuri de piele netăbăcită de la prelucrarea pieilor printr-o hidroliză în mediu alcalin cu o compoziție N11P2K4 semnificativă pentru agricultură, care s-a utilizat la fertilizarea culturii de soia.

Biofertilizatorul proteic pe bază de hidrolizat de colagen a avut un efect pozitiv asupra acumulărilor de N, P, K în solul lutos și sărac în nutrienți, obținându-se plante sănătoase.

Biofertilizatorul proteic aplicat la sol înainte de însămânțare (în proporții de 10 și 20 kg/m<sup>2</sup>) a stimulat creșteri semnificative de producție.

S-a constatat că biofertilizatorul proteic influențează germinația semințelor de soia față de varianta martor, astfel că înălțimea plantelor de soia este mai mare la variantele R1 tratată în doza de 0,1% (24,5 cm) și R2 în doza de 0,2% (27,5 cm) față de varianta martor R0 (15 cm).

În concluzie, s-a constatat că probele de biofertilizator proteic obținut din deșeuri de piei gelatină au dat rezultate foarte bune în ceea ce privește creșterea plantelor de soia.

### Mulțumiri

Lucrarea a fost finanțată de către Ministerul Educației Naționale prin proiectul PN 09 10 02 17: „Biotehnologie inovativă aplicată deșeurilor de piei pentru utilizare în industrie și agricultură”, Program Nucleu 2009-2015.

8. Cioroianu, T., Sîrbu, C., Oprica, I., Grigore, A., Mihalache, D., Dumitrascu, M., Anton, I., Soare, M., Fertilizers with Protein Substances, Technology, Agro-chemical and Physical Characteristics, *Scientific Research. Agricultural Management*, **2011**, Series I, vol. XIII, ISSN: 1453-1410, 449-454.
9. Oprică, I., Sîrbu, C., Cioroianu, T., Soare, M., Grigore, A., Marin, N., The influence of foliar fertilizer with organic substances on phosphorus content in maize plant, *Research Journal of Agricultural Science*, 2011, 43, 3, 150-153.
10. Soare, M., Sîrbu, C., Cioroianu, T., Oprică, I., Mihalache, D., Grigore, A., Anton, I., Marin, N., The Influence of Nitrogen Chemical Sources from Complex Foliar Fertilisers on the Penetration, Uptake and the Distribution of the Potassium in the Unteached Leaves of Sunflower Plants from the Solutions Applied on Leaves, Scientific Conferences with International Participation „Durable Agriculture – Agriculture of the Future” the 6th edition, University of Craiova – Faculty of agriculture, 19-21 November **2010**, ISSN CD-ROM 2066-950X.
11. Zăinescu, G., Voicu, P., Gherghina, C.A., Sandru, L., Exploratory Research Regarding the Use of Organic Biopolymers from Tanneries in Agriculture – Part I, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2009**, 9, 4, 258-265.
12. Zăinescu, G., Voicu, P., Gherghina, C.A., Sandru L., Exploratory Research Regarding the Use of Organic Biopolymers from Tanneries in Agriculture – Part II – Characterization Of Protean Biopolymers by Physical-Chemical Analyses, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 1, 43-52.
13. Trandafir, V., Cioroianu, T., Bratulescu, V., Sirbu, C., Use of Collagen hydrolysis as an active component in bio-fertilisers, XXVIII IULTCS Congress, Cancun-Mexico, **2003**, 79, 6, 289.
14. Sirbu, C., Cioroianu, T.M., Dornean, A., Dumitru, M., Dorneanu, E., Technologies for Obtaining New Extra-root Fertilizers – Chemical and Agrochemical Characterization (in Romanian), International Symposium “Restoration of Soil Fertility through Different Systems of Fertilization for Sustainable Agriculture”, Timisoara, **2006**, 405–412.
15. Zăinescu, A.G., Sandru, L., Voicu, P., Constantinescu, R., Biopolymers from Protein Wastes Used in Industry and Agriculture, *Ind Textila*, **2011**, 65, 1, 34-37.
16. Zainescu, G., Albu, L., Deselnicu, D., Constantinescu, R.R., Vasilescu, A.M., Nichita, P., Sarbu, C., A New Concept of Complex Valorization of Leather Wastes, *Materiale Plastice*, **2014**, 51, 1, 90-93.
17. Deselnicu, V., Crudu, M., Zăinescu, G., Albu, M.G., Deselnicu, D.C., Guță, S.A., Ioannidis, I., Gurău, D., Alexandrescu, L., Constantinescu, R.R., Chirilă, C., Macovescu, G., Bostaca, G., Innovative Materials and Technologies for Sustainable Production in Leather and Footwear Sector, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 147-158.
18. Patent US 4491464/**1985**.

---

Article received/Data primirii articolului: 17.06.2015

Accepted/Acceptat la data: 25.09.2015

# THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS-NITROGEN FLAME RETARDANT RETANNING AGENT

## SINTEZA ȘI APLICAREA UNUI AGENT DE RETĂBĂCIRE PE BAZĂ DE FOSFOR ȘI AZOT CU PROPRIETĂȚI IGNIFUGE

Jinwei ZHANG<sup>1,2</sup>, Fan CHENG<sup>3</sup>, Zhengwu AI<sup>1,2</sup>, Wuyong CHEN<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China

<sup>2</sup>National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China

<sup>3</sup>Haining Leather Research Institute, Haining 314400

### THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS-NITROGEN FLAME RETARDANT RETANNING AGENT

**ABSTRACT.** In order to improve the fire resistance of leather to meet the higher fire-safety requirement, a phosphorus-nitrogen flame retardant retanning agent (M-THPS-U for short) was synthesized and used to treat leather. The vertical flame test, oxygen index test, smoke density, mechanical properties, thickness increase, and shrinkage temperature were used to evaluate the properties of M-THPS-U, and the dosage of M-THPS-U was optimized at the same time. Furthermore, the hide powder treated with M-THPS-U was used to study the flame resistance effect by thermogravimetry (TG) and microscopy. The results showed that the fire resistance of leather was improved obviously by using 5% of M-THPS-U. With the increase of M-THPS-U dosage, the mechanical properties dropped, but the fire resistance, thickness increase and shrinkage temperature of the leather raised. The TG results indicated that the fire retardant could promote the fire resistance of leather by accelerating leather fiber converting into char and decreasing the temperature at break down. In short, not only does M-THPS-U improve the fire resistance of leather, but it also has retanning and filling effects.

**KEY WORDS:** leather, phosphorus-nitrogen flame retardant, retanning

### SINTEZA ȘI APLICAREA UNUI AGENT DE RETĂBĂCIRE PE BAZĂ DE FOSFOR ȘI AZOT CU PROPRIETĂȚI IGNIFUGE

**REZUMAT.** Pentru a îmbunătăți rezistența la foc a pielii în vederea îndeplinirii cerințelor din ce în ce mai stricte de siguranță în caz de incendiu, s-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot cu efect de retăbăcire (prescurtat M-THPS-U) și s-a utilizat pentru a trata pielea. Proprietățile M-THPS-U au fost evaluate prin încercarea verticală la flacără, testul indicelui de oxigen, densitatea fumului, testarea proprietăților mecanice, creșterea grosimii și temperatura de contracție, în același timp optimizându-se și doza de M-THPS-U. Mai mult decât atât, pulberea de piele tratată cu M-THPS-U a fost utilizată pentru a studia efectul de rezistență la flacără prin termogravimetrie (TG) și microscopie. Rezultatele au arătat că rezistența la foc a pielii a fost în mod evident îmbunătățită utilizând M-THPS-U în proporție de 5%. Odată cu creșterea dozei de M-THPS-U, proprietățile mecanice au scăzut, însă rezistența la foc, creșterea grosimii și temperatura de contracție a pielii au crescut. Rezultatele TG au indicat că agentul de ignifugare a conferit pielii rezistență la foc prin accelerarea transformării fibrelor de piele în carbon și scăderea temperaturii la descompunere. Pe scurt, M-THPS-U îmbunătățește rezistența la foc a pielii, dar are și efecte de retăbăcire și de umplere.

**CUVINTE CHEIE:** piele, agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot, retăbăcire

### LA SYNTHÈSE ET L'APPLICATION D'UN AGENT DE RETANNAGE À BASE DE PHOSPHORE-AZOTE AVEC DES PROPRIÉTÉS IGNIFUGES

**RÉSUMÉ.** Afin d'améliorer la résistance du cuir au feu pour répondre à les plus grandes exigences de sécurité-incendie, on a synthétisé et utilisé un agent ignifuge de phosphore et d'azote aux effets retannage (en abrégé M-THPS-U) pour traiter le cuir. Les propriétés de M-THPS-U ont été évaluées par l'essai à la flamme verticale, la détermination de l'indice d'oxygène, la densité de fumée, les propriétés mécaniques, la croissance en épaisseur, la température de rétraction, en optimisant en même temps le dosage de M-THPS-U. En outre, la poudre de peau traitée avec M-THPS-U a été utilisée pour étudier l'effet ignifuge par la thermogravimétrie (TG) et par la microscopie. Les résultats ont montré que la résistance au feu du cuir a été évidemment améliorée en utilisant 5% de M-THPS-U. Avec l'augmentation de la dose de M-THPS-U, les propriétés mécaniques ont diminué, mais la résistance au feu, la croissance en épaisseur et la température de rétraction du cuir ont augmenté. Les résultats de TG ont indiqué que l'agent ignifuge favorise la résistance au feu du cuir en accélérant la conversion des fibres de cuir en charbon et en diminuant la température de décomposition. En bref, M-THPS-U non seulement améliore la résistance au feu de cuir, mais il a aussi des effets de retannage et de remplissage.

**MOTS CLÉS:** cuir, agent ignifuge de phosphore et d'azote, retannage

\* Correspondence to: Wuyong CHEN, Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China, email: wuyong.chen@163.com

## INTRODUCTION

Leather has a better fire resistance than cloth and plastic materials in normal situations. The oxygen index of leather is between 21% and 27%, so leather is a self-extinguishing material. However, the flameless combustion time of leather is long and there is a lot of smoke together with nasty smell during burning. The demands of leather for fire-safety are increasing, especially for upholstery, aircraft and automobile leather for which the risks of fire are very real, so the leather must be treated by fire retardant to improve flame resistance [1].

In order to make high-quality fire resistance leather, the influence of tanning agent, fatliquoring agent and finishing agent on the flammability of leather was studied [2-5]. A lot of flame retardants have been synthesized and applied to improve fire resistance of leather, especially phosphorus-nitrogen flame retardant, because the phosphorus and nitrogen have a synergistic effect on fire resistance, which has been a hot area of research in recent years [6-8]. Furthermore, the additional functions such as retanning and fatliquoring had been given to the flame retardant without any negative effect on fire resistance, it would benefit from extending the use of flame retardant [9].

In this research, a phosphorus-nitrogen flame retardant retanning agent (M-THPS-U for short) was synthesized by tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate (THPS), urea, formaldehyde and sodium bisulfite. Because there are two fire retardant elements in M-THPS-U, the flame resistance is excellent. Besides, there are a lot of active groups in M-THPS-U such as hydroxymethyl, which ensures good performance of retanning and filling effects.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Shaved goat wet blue with average thickness of 1.0mm was prepared in the lab using a common process. The chrome hide powder (chrome content was about 0.3%) was from Tanning Chemical Lab of Chinese Academy of Forestry Sciences in Nanjing. Other chemicals used for leather processing were

## INTRODUCERE

Pielea are o rezistență la foc mai bună decât materiale precum pânza și plasticul în condiții normale. Indicele de oxigen al pielii este între 21% și 27%, așadar pielea este un material cu efect de autoextincție. Cu toate acestea, timpul de combustie fără flacără al pielii este îndelungat și emite mult fum, însoțit de un miros urât în timpul arderii. Cerințele de rezistență la foc a pieilor sunt din ce în ce mai mari, în special pentru tapițeria aeronavelor și automobilelor, unde riscurile de incendiu sunt foarte reale, așadar pielea trebuie să fie supusă unui tratament de ignifugare pentru a-i îmbunătăți rezistența la flacără [1].

Pentru a fabrica piele de înaltă calitate, cu rezistență la foc, s-a studiat influența agentului tanant, a agentului de ungere și a agentului de finisare asupra inflamabilității pielii [2-5]. S-au sintetizat multe tipuri de materiale ignifuge și s-au aplicat pentru a îmbunătăți rezistența la foc a pielii, în special materiale pe bază de fosfor-azot, deoarece fosforul și azotul au un efect sinergic asupra rezistenței la foc, un domeniu de cercetare de mare interes în ultimii ani [6-8]. În plus, agentului de ignifugare i s-au adus funcții suplimentare, cum ar fi capacitatea de retăbăcire și ungere, fără niciun efect negativ asupra rezistenței la foc, având beneficiul de a extinde utilizarea agentului de ignifugare [9].

În această lucrare de cercetare, s-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot cu efect de retăbăcire (M-THPS-U pe scurt), având în compoziție sulfat de tetrakis (hidroximetil) fosfoniu (THPS), uree, formaldehidă și bisulfid de sodiu. Întrucât M-THPS-U conține două elemente de ignifugare, rezistența la flacără este excelentă. În plus, M-THPS-U conține multe grupări active, cum ar fi hidroximetilul, ceea ce duce la performanțe bune ale efectelor de retăbăcire și umplere.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

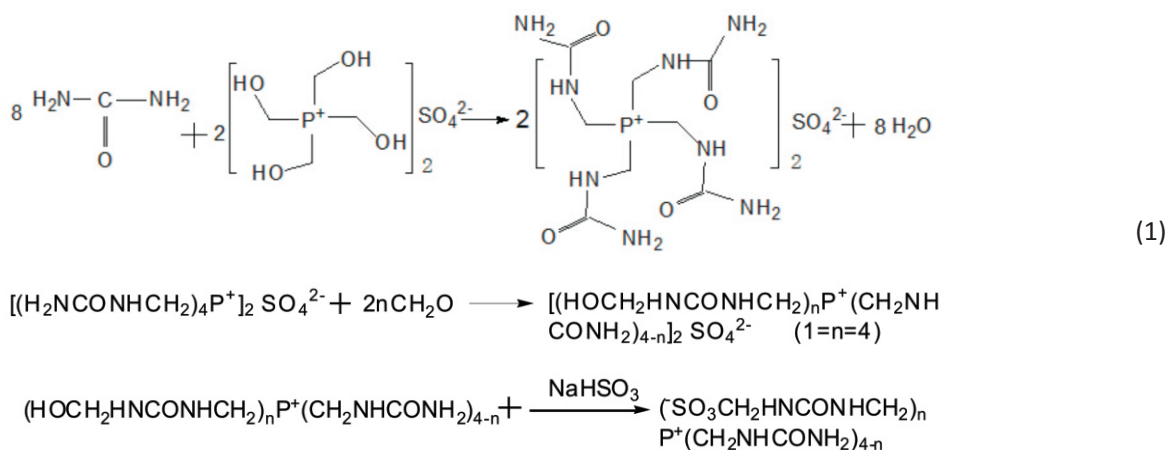
### Materiale

Piei de capră wet blue fălțuite cu grosime medie de 1,0 mm s-au tăbăcit la nivel de laborator utilizând un proces obișnuit. Pulberea de piele cromată (conținutul de crom a fost de aproximativ 0,3%) a provenit de la Laboratorul Chimic de Tăbăcire al Academiei Chineze de Științe Silvice din Nanjing. Alte substanțe chimice utilizate pentru prelucrarea

commercial grade, and reagents used for analysis and synthesis were research grade.

### Preparation of M-THPS-U

An amount of 72 g urea and 81.3 g THPS were put into a round-bottom flask, then some distilled water was added into the system and the flask was stirred at 80°C for 2 hours. After cooling down to the room temperature, a 0.5 mol/L NaOH solution was used to adjust the pH to about 8.5. An amount of 59.1 g formaldehyde and some water were added, then the system was stirred at 65°C for 1 hour and reflux condensation was processed at the same time. Another 31.2 g sodium bisulphite was added again for 50 min to get the M-THPS-U. The M-THPS-U was colorless oily liquor and the solid content was about 45%. The schematic reaction formula are shown below.



### Preparation of Fire Resistance Leather

The shaved goat wet blue was treated by M-THPS-U with the process as shown in Table 1 and the treated leather was evaluated for flame retardance.

pielii au fost de calitate comercială, iar reactivii utilizați pentru analiză și sinteză au fost de calitate analitică.

### Prepararea M-THPS-U

Într-un balon cu fund rotund s-au introdus 72 g uree și 81,3 g THPS, apoi s-a adăugat puțină apă distilată și balonul a fost agitat la 80°C timp de 2 ore. După răcire la temperatura camerei, s-a utilizat o soluție de NaOH de 0,5 mol/l pentru a regla pH-ul la aproximativ 8,5. S-au adăugat 59,1 g formaldehidă și puțină apă, apoi amestecul a fost agitat la 65°C timp de 1 oră, efectuând simultan și condensarea. S-au mai adăugat 31,2 g bisulfid de sodiu, timp de 50 min pentru a obține M-THPS-U. M-THPS-U a fost obținut sub formă de lichior uleios incolor, iar conținutul solid a fost de aproximativ 45%. Formula de reacție schematică este prezentată mai jos.

### Prelucrarea pielii rezistente la foc

Pielea de capră wet blue fâlțuită a fost tratată cu M-THPS-U utilizând procesul prezentat în Tabelul 1 și s-a testat pielea tratată pentru a determina rezistența la foc.

Table 1: The process of flame retardant leather\*  
 Tabelul 1: Procesul de fabricare a pielii ignifuge\*

Process <i>Proces</i>	Materials <i>Materiale</i>	T/°C	Dosage, % <i>Doză, %</i>	t/min	Remark <i>Observații</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	35	200		
	Penetrant agent <i>Agent de penetrare</i>		0.3	10	
	Degreasing agent <i>Agent de degresare</i>		0.2	20	Drain <i>Scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	10	Twice, drain <i>De două ori, scurgere</i>
Neutralizing <i>Neutralizare</i>	Water <i>Apă</i>	35	200		
	HCOONa		0.5	20	
	NaHCO <sub>3</sub>		0.9	60	pH: 6.0, drain <i>pH: 6,0, scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	15	Drain <i>Scurgere</i>
Fire retardant* <i>Ignifugare*</i>	Water <i>Apă</i>	35	150		
	M-THPS-U		X	60	
	HCOOH		1.2		pH: 4.0 ~ 4.2, drain <i>pH: 4,0 ~ 4,2, scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	10	Twice, drain <i>De două ori, scurgere</i>
Drying <i>Uscare</i>					

\* The leather not treated with M-THPS-U was used as a control.

\* Pielea netratată cu M-THPS-U a fost folosită ca martor.

### Preparation of Fire Resistant Hide Powder

The hide powder (slightly chromed, chrome content was about 0.3%) and water (500% water reported at hide powder weight) were mixed in a flask at room temperature for 4 hours to allow hide powder wetting. 10% M-THPS-U (based on the solid content) was interacted with hide powder in thermostatic water bath oscillators at 30°C for 3 hours. After washing and filtration, the treated hide powder was dried in a vacuum drying oven at 40°C for 5 hours. The hide powder untreated by M-THPS-U was used as a control.

### Prepararea pulberii de piele ignifugate

S-au amestecat pulberea de piele (ușor cromată, conținutul de crom a fost de aproximativ 0,3%) și apa (500% apă raportată la greutatea pulberii de piele) într-un balon, la temperatura camerei, timp de 4 ore, pentru a permite umezirea pulberii de piele. S-a interacționat 10% M-THPS-U (pe baza conținutului de materie solidă) cu pulberea de piele într-o baie de termostatare la 30°C timp de 3 ore. După spălare și filtrare, pulberea de piele tratată s-a uscat într-un cuptor cu vid la 40°C timp de 5 ore. Pulberea de piele netratată cu M-THPS-U a fost utilizată ca probă martor.



## Testing Methods

### *FT-IR of M-THPS-U*

The M-THPS-U was purified by absolute alcohol, and after drying in a vacuum drying oven, the white solid sample was obtained. The sample was ground with KBr and made into sheets, then a Nicolet10 FT-IR (American Thermo Scientific Corporation) was used to scan in the wavelength range of 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  for 32 times, and the data was recorded.

### *TG of M-THPS-U and Hide Powder*

A NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) was used for analysis of thermostability. The purified M-THPS-U was put into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles and heated at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in a  $\text{N}_2$  atmosphere (flow  $\text{N}_2$ : 100 mL/min); the range of temperature was from 40 to  $800^\circ\text{C}$ .

The treated and control hide powder were dried at  $40^\circ\text{C}$  for 24 hours. The dried hide powder was put into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles and heated at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in a  $\text{N}_2$  atmosphere (flow  $\text{N}_2$ : 100 mL/min); the range of temperature was from 40 to  $800^\circ\text{C}$ . A NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) was used for analysis of thermostability, TG and DTG curve recording.

### *Carbon Residue Analysis*

The residue of hide powders after TG test were taken out of the crucible, and then a SBM-20TF optical microscope was used to observe the morphology of the carbon residue (100x).

### *Flammability Test*

The vertical flame test was conducted in the CZF-3 horizontal-vertical tester produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory according to ALCA Method E50 [10]. The oxygen index was measured according to the standard oxygen index test ASTM D 2863-77 [11] with a HC-2C instrument produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory. According to GB/T 8627-1999 [12], a YM-3 building smoke density tester produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory was used to test smoke density.

## Metode de testare

### *Analiza FT-IR a M-THPS-U*

M-THPS-U a fost purificat în alcool pur și, după uscare într-un cuptor cu vid, s-a obținut o probă solidă de culoare albă. Proba a fost măcinată cu KBr și transformată în foi, apoi acestea s-au scanat utilizând un aparat FT-IR Nicolet10 (American Thermo Scientific Corporation) în intervalul de lungimi de undă 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de 32 de ori și s-au înregistrat datele.

### *Analiza TG a M-THPS-U și a pulberii de piele*

S-a utilizat un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) pentru analiza termostabilității. M-THPS-U purificat s-a introdus în creuzete din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și s-a încălzit la  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  într-o atmosferă de  $\text{N}_2$  (flux  $\text{N}_2$ : 100ml/min); intervalul de temperatură a fost  $4-80^\circ\text{C}$ .

Probele de pulbere de piele tratată și martor s-au uscat la  $40^\circ\text{C}$  timp de 24 ore. Pulberea de piele uscată s-a introdus în creuzete din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și s-a încălzit la  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  într-o atmosferă de  $\text{N}_2$  (flux  $\text{N}_2$ : 100ml/min); intervalul de temperatură a fost  $4-80^\circ\text{C}$ . S-a utilizat un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) pentru analiza termostabilității și pentru înregistrarea curbelor TG și DTG.

### *Analiza reziduului de carbon*

Reziduul de pulbere de piele rezultat în urma testului TG a fost scos din creuzet, apoi s-a studiat cu un microscop optic SBM-20TF pentru a observa morfologia reziduului de carbon (100x).

### *Testul de inflamabilitate*

Încercarea verticală la flacără s-a realizat în testerul orizontal-vertical CZF-3 produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory conform metodei ALCA E50 [9]. Indicele de oxigen a fost măsurat în conformitate cu standardul de încercare al indicelui de oxigen ASTM D 2863-77 [11] cu un instrument HC-2C produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory. Conform standardului GB/T 8627-1999 [12], s-a utilizat un aparat de testare YM-3 produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory pentru a testa densitatea fumului.

### Mechanical Properties and Shrinkage Temperature (Ts) Test

The leathers were sampled [13] and conditioned [14] as the standard method. The tensile strength [15] and tear strength [16] of leathers were tested by a tensile machine (AI-7000S, China) following the standard method. The shrinkage temperature was tested by Shrinkage Temperature Tester (MSW-YD4, China) with the bath of glycerin (75%). Each value was an average of two leather samples.

### Determinarea proprietăților mecanice și a temperaturii de contracție (Ts)

S-au prelevat probele de piele [13] și s-au condiționat [14] utilizând metoda standard. S-au determinat rezistența la rupere [15] și rezistența la sfâșiere [16] a pielii cu o mașină de tracțiune (AI-7000S, China) urmând metoda standard. Temperatura de contracție a fost testată cu aparatul de testare a temperaturii de contracție (MSW-YD4, China) cu baie de glicerină (75%). Fiecare valoare a reprezentat media a două probe de piele.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FT-IR of M-THPS-U

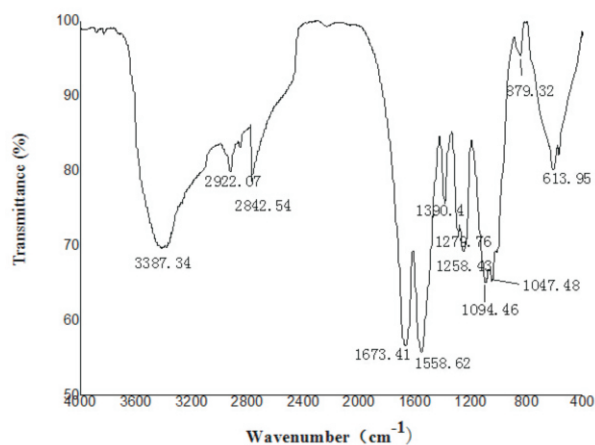


Figure 1. The FT-IR of M-THPS-U  
Figura 1. Spectrul FT-IR al M-THPS-U

Figure 1 showed the main absorption wavelength of M-THPS-U. The peak at  $1047\text{ cm}^{-1}$  was the  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , which indicated the presence of hydroxymethyl in M-THPS-U. The peak at  $3387\text{ cm}^{-1}$  was due to the C-N stretching vibration of M-THPS-U, showing the urea acted with formaldehyde. The peak at  $1258\text{ cm}^{-1}$  was the characteristic absorption peak of  $-\text{OH}$ . The peak at  $879\text{ cm}^{-1}$  was due to the S=O stretching vibration of M-THPS-U, indicating sulphonation reaction happening. All these results indicated that M-THPS-U had been synthesized as expected (see Preparation of M-THPS-U).

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Analiza FT-IR a M-THPS-U

Figura 1 prezintă principalul spectru de absorbție al M-THPS-U. Picul de la  $1047\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuit  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , indicând prezența hidroximetilului în M-THPS-U. Picul de la  $3387\text{ cm}^{-1}$  s-a datorat vibrației de întindere C-N a M-THPS-U, arătând reacția ureei cu formaldehida. Picul de la  $1258\text{ cm}^{-1}$  este picul de absorbție caracteristic al  $-\text{OH}$ . Picul de la  $879\text{ cm}^{-1}$  s-a datorat vibrațiilor de întindere S=O ale M-THPS-U, indicând producerea reacției de sulfonare. Toate aceste rezultate au indicat că M-THPS-U a fost sintetizat conform așteptărilor (a se vedea Prepararea M-THPS-U).

## Thermogravimetry

## Termogravimetrie

Table 2: The TG data of flame retardant and hide powder  
Tabelul 2: Datele analizei TG ale agentului de ignifugare și ale pulberii de piele

Sample Probă	T <sub>10%</sub> /°C	T <sub>50%</sub> /°C	CR <sub>800°C</sub> /%	T <sub>max</sub> /°C
M-THPS-U	213.8	319.9	34.1	237.8
Control hide powder Pulbere piele martor	227.3	353.1	18.5	327.3
Treated hide powder Pulbere piele tratată	201.3	368.2	23.3	215.3 /318.2

T<sub>10%</sub> and T<sub>50%</sub> represent the temperature of weight loss at 10% and 50%,  
CR<sub>800°C</sub> represents carbon residue at 800°C, T<sub>max</sub> represents the temperature of break down rapidly.  
T<sub>10%</sub> și T<sub>50%</sub> reprezintă temperatura pierderii în greutate la 10% și 50%,  
CR<sub>800°C</sub> reprezintă reziduul de carbon la 800°C, T<sub>max</sub> reprezintă temperatura de descompunere rapidă.

According to Table 2, the control hide powder was broken down rapidly at 327.3°C and its carbon residue was only 18.5% at 800°C. However, the flame retardant hide powder had two rapid weight loss stages. They were 215.3°C and 318.2°C, respectively, and the carbon residue was 23.3% at 800°C. These results indicated that M-THPS-U could increase the carbonization of collagen fiber, and decrease the weight loss. There was a linear relation between flame resistant effect and carbonization, the higher the carbonization, the better the flame resistant effect.

The T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> and T<sub>max</sub> of M-THPS-U were lower than the ones of hide powder (Table 2), so the M-THPS-U could break down before hide powder. This was the reason that the M-THPS-U could slow down the decomposition velocity of leather and enhance the thermal stability of fire resistant leather.

Conform Tabelului 2, proba martor de pulbere de piele s-a descompus rapid la 327,3°C, iar reziduul de carbon a reprezentat doar 18,5% la 800°C. Cu toate acestea, pulberea de piele ignifugată a avut două etape rapide de pierdere în greutate. Acestea au avut loc la 215,3°C, respectiv la 318,2°C, iar reziduul de carbon a reprezentat 23,3% la 800°C. Aceste rezultate au indicat că M-THPS-U ar putea crește carbonizarea fibrelor de colagen și reduce pierderea în greutate. A existat o relație liniară între efectul de rezistență la foc și carbonizare; cu cât a fost carbonizarea mai puternică, cu atât mai bun a fost efectul de rezistență la foc.

Valorile T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> și T<sub>max</sub> ale M-THPS-U au fost mai mici decât cele ale pulberii de piele (Tabelul 2), astfel încât M-THPS-U s-a descompus mai repede față de pulberea de piele. Acesta a fost motivul pentru care M-THPS-U ar putea încetini viteza de descompunere a pielii și ar spori stabilitatea termică a pielii rezistente la foc.

### Microscope Graph of Carbon Residue

### Imagine la microscop a reziduului de carbon

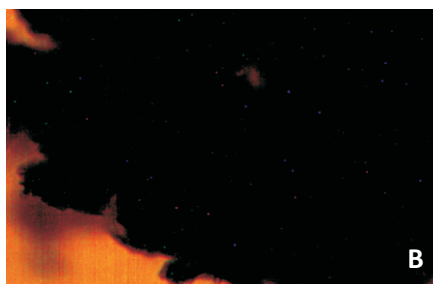
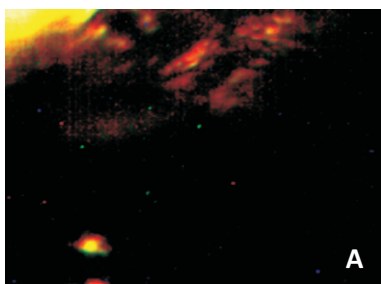


Figure 2. The char layer hide powder (A was control, B was flame-retarding hide powder)  
Figura 2. Stratul carbonizat al pulberii de piele (A este proba martor, B este pulberea de piele ignifugată)

The carbon residue was observed by optical microscope (Figure 2). Compared with the control, the char layer of hide powder treated with M-THPS-U was tight, indicating that M-THPS-U could improve the dehydration of fiber and carbonization. This effect had a barrier action which could prevent oxygen to play a role in leather combustion.

Reziduul de carbon a fost observat la microscopul optic (Figura 2). Comparativ cu proba martor, stratul carbonizat al pulberii de piele tratată cu M-THPS-U a fost îngust, indicând faptul că M-THPS-U ar putea îmbunătăți deshidratarea fibrelor și carbonizarea. Acest efect a avut o acțiune de tip barieră care ar putea împiedica oxigenul să contribuie la combustia pielii.

**The Flammability of Fire-Resistance Leather**

**Inflamabilitatea pielii rezistente la foc**

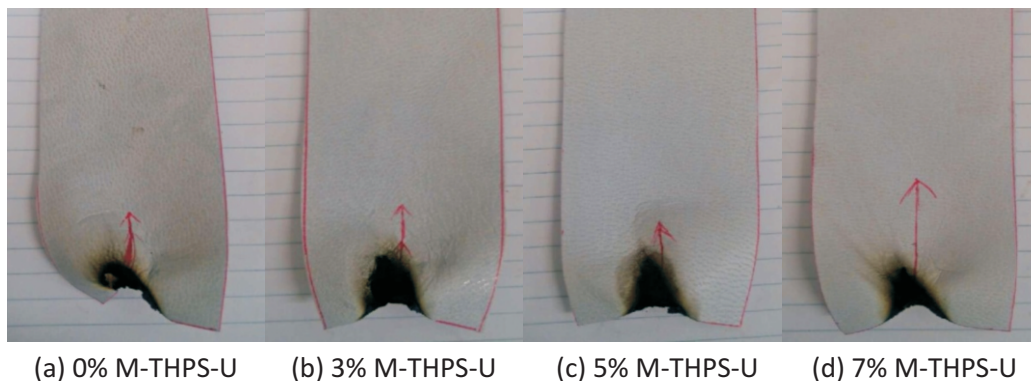


Figure 3. The state of treated leather after combustion  
 Figura 3. Starea pielii tratate după combustie

According to Figure 3, the leathers treated with M-THPS-U had larger combustion area and longer char length compared with control, so they showed a better fire resistance.

Conform Figurii 3, pieile tratate cu M-THPS-U au avut o zonă de ardere mai mare și o dimensiune mai mare a zonei carbonizate comparativ cu proba martor, așadar au prezentat o mai bună rezistență la foc.

Table 3: The vertical combustion of leather with dosage of M-THPS-U  
 Tabelul 3: Combustia verticală a pielii în funcție de doza de M-THPS-U

Dosage of M-THPS-U <i>Doza de M-THPS-U</i>	Flame combustion (s) <i>Ardere cu flacără (s)</i>	Flameless combustion (s) <i>Ardere fără flacără (s)</i>	Char length (cm) <i>Dimensiunea zonei carbonizate (cm)</i>	Weight loss (%) <i>Pierdere în greutate (%)</i>	Oxygen index (%) <i>Indicele de oxigen (%)</i>	Smoke density (%) <i>Densitatea fumului (%)</i>
0%	2.68	16.48	0.89	4.19	27.5	54
3%	1.06	0	0.64	3.32	30.6	48
5%	0	0	0.56	3.08	32.1	45
7%	0	0	0.52	2.91	32.9	44

As shown in Table 3, with the increase of M-THPS-U, the flame combustion, flameless combustion, char length and weight loss of the leather gradually decreased and the oxygen index of the treated leathers gradually increased. When the

Așa cum este prezentat în Tabelul 3, odată cu creșterea M-THPS-U, arderea cu flacără, arderea fără flacără, dimensiunea zonei carbonizate și pierdere în greutate a pielii au scăzut progresiv, iar indicele de oxigen al pieilor tratate a crescut treptat. La o doză de

dosage of M-THPS-U was 5%, the flame combustion, flameless combustion were zero second, the char length and the weight loss were 0.56 cm and 3.08%, which decreased by 37% and 26% compared with control, respectively. These properties meet the demand for the flammability of forest fire resistance glove leather [17].

Compared with control, the oxygen index of the leather increased by 11%~20% and the smoke density decreased with the dosage of M-THPS-U to 7%. The collagen fiber might be dehydrated by the M-THPS-U and the generated carbon needed higher quantities of heat and oxygen during combustion, so the smoke density cut down and the oxygen index increased with the dosage of M-THPS-U.

### The Mechanical Properties, Ts and Thickness of Leather

M-THPS-U de 5%, arderea cu flacără și arderea fără flacără au avut loc în secunda zero, dimensiunea zonei carbonizate și pierderea în greutate au fost de 0,56 cm, respectiv 3,08%, scăzând cu 37%, respectiv 26%, comparativ cu proba martor. Aceste proprietăți au îndeplinit cerințele de rezistență la incendiu forestier pentru mănușile din piele [17].

Comparativ cu proba martor, indicele de oxigen al pielii a crescut cu 11%~20%, iar densitatea fumului a scăzut cu creșterea dozei de M-THPS-U la 7%. M-THPS-U a deshidratat fibra de colagen și carbonul generat a avut nevoie de cantități mari de căldură și oxigen în timpul arderii, așadar densitatea fumului a scăzut și indicele de oxigen a crescut odată cu creșterea dozei de M-THPS-U.

### Proprietățile mecanice, Ts și grosimea pielii

Table 4: The mechanical properties, Ts, and thickness of leather

Tabelul 4: Proprietățile mecanice, Ts și grosimea pielii

Sample Probă	Tensile strength (Mpa) Rezistența la rupere (Mpa)	Tear strength (N/mm) Rezistența la sfâșiere (N/mm)	Elongation (%) Alungire (%)	Ts (°C)	Thickness increasing (%) Creșterea grosimii (%)
Control Martor	25.4	73.5	32.7	109.1	0
M-THPS-U 3%	23.1	63.7	33.4	112.8	6.3
M-THPS-U 5%	21.8	59.5	31.2	114.3	8.1
M-THPS-U 7%	19.7	57.5	30.6	113.7	8.9

As shown in Table 4, the mechanical properties decreased with the dosage of M-THPS-U increasing, but the Ts and thickness increasing (%) raised. M-THPS-U had many active groups such as hydroxymethyl which could act with collagen, so stress concentration was created by these cross-links between collagen fibers, which could lower the mechanical properties. The thickness reflected filling effect and the increasing of Ts expressed the tanning effect. The leather treated with M-THPS-U was thicker and had a higher Ts, showing that M-THPS-U had filling and tanning effect.

## CONCLUSIONS

A phosphorus and nitrogen flame retardant (M-THPS-U) was synthesized for retanning leather with fire

Așa cum arată Tabelul 4, proprietățile mecanice au scăzut cu creșterea dozei de M-THPS-U, însă Ts și grosimea (%) au crescut. M-THPS-U are multe grupări active, cum ar fi hidroximetilul, care a acționat cu colagenul, astfel încât s-a creat o concentrație de stres prin aceste legături încrucișate între fibrele de colagen, ceea ce a redus proprietățile mecanice. Grosimea a reflectat efectul de umplere și creșterea Ts a indicat efectul de tăbăcire. Pielea tratată cu M-THPS-U a fost mai groasă și a avut Ts mai mare, ceea ce dovedește că M-THPS-U are efect de umplere și de tăbăcire.

## CONCLUZII

S-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor și azot (M-THPS-U) pentru retăbăcirea pielii cu

retardance. After treating with M-THPS-U, the smoke density, flame combustion, flameless combustion, char length and weight loss of leather decreased and oxygen index increased, indicating M-THPS-U had excellent flame retardance. Also, the shrinkage temperature and thickness of leather increased, showing M-THPS-U had filling and tanning effect. To sum up, M-THPS-U could be used for making fire resistant leather with high performance.

#### Acknowledgement

The authors wish to thank the financial support of Science and Technology Department of Sichuan Province (Item No. 04GG009-021).

efect de rezistență la foc. După tratarea cu M-THPS-U, densitatea fumului, arderea cu flacăra, arderea fără flacăra, dimensiunea zonei carbonizate și pierderea în greutate a pielii au scăzut, iar indicii de oxigen a crescut, arătând că M-THPS-U are un efect de ignifugare excelent. De asemenea, temperatura de contracție și grosimea pielii au crescut, arătând că M-THPS-U are efect de umplere și de tăbăcire. În concluzie, M-THPS-U ar putea fi folosit pentru a fabrica piele rezistentă la foc de înaltă calitate.

#### Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească pentru sprijin financiar Departamentului de Știință și Tehnologie din Provincia Sichuan (nr. 04GG009-021).

## REFERENCES

1. Ou, Y., Applied flame-retardant technology, Chemical Industry Publishing Company, Beijing, **2002**.
2. Chen, W. et al., Influence of tanning on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2007**, 91, 159-161.
3. Cheng, F., Jiang, L., Chen, W., Gaidau, C.C., Miu, L., Influence of Retanning Materials with Different Properties on the Flammability of Leather, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 3, 179-186.
4. Huang, Z., Li, L., Chen, W., Influence of fatliquoring on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2006**, 90, 155-158.
5. Gong, Y. et al., Influence of finishing on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2007**, 91, 208-211.
6. Ling, H., Yang, J., Xiang, L. et al., The Synthesis and Application of a High Performance Amino Resin Nanocomposite as Leather Flame Retardant, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2012**, 96, 5-10.
7. Wang, Q., Duan, B., Sun, G., Mechanism of Leather Flame Retardant and Selected of Flame Retardant Materials, *Leather Science and Engineering Chem.*, **2006**, 16, 4, 41-44.
8. Huang, Z., Synthesis of a Kind of Leather Flame Retardant, Sichuan University, China, **2005**.
9. Huang, Z., Li, L., Chen, W., Latest Advances of Leather Flame Retardants and Leather Flame Retardant Techniques, *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, **2004**, 22, 3, 139-142.
10. ALCA Method E 50. American Leather Chemists Association Method of Sampling and Analysis, **1984**.
11. American Society for Testing Materials ASTM D 2863-77, ASTM Std 24, **1983**, 262-269.
12. GB/T 8627-1999, Test method for density of smoke from the burning or decomposition of building materials, **1999**, China.
13. IUP 2, Sampling. JSLTC, **2000**, 84, 303-309.
14. IUP 3, Conditioning. JSLTC, **1998**, 82, 199.
15. IUP 6, Measurement of tensile strength and percentage of elongation. JSLTC, **2000**, 84, 317-321.
16. IUP 8, Measurement of tear load-double edge load. JSLTC, **2000**, 84, 327-329.
17. LD59-94, Labor and labor security industry standard of the People's Republic of China, forest fire resistance glove, **1994**, China.

Article received/Data primirii articolului: 29.06.2015

Accepted/Acceptat la data: 23.07.2015

## EFFECTS OF STRESS STATE WHILE DRIED ON LEATHER MECHANICAL PROPERTIES

### INFLUENȚA TENSIUNII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE PIELII ÎN STARE USCATĂ

Wei TIAN<sup>1</sup>, Jing DU<sup>1</sup>, Keyong TANG<sup>1\*</sup>, Fang WANG<sup>1</sup>, Kang ZHAO<sup>1</sup>, Mădălina ALBU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Henan 450001, P. R. China, keyongtangzhu@yahoo.com

<sup>2</sup>INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, Collagen Department, 93 Ion Minulescu Str., 031215, Bucharest, Romania

#### EFFECTS OF STRESS STATE WHILE DRIED ON LEATHER MECHANICAL PROPERTIES

**ABSTRACT.** After being chrome tanned, the wet blue was retanned, neutralized, and fatliquored with Coripol MK to get different leather samples. Under the condition of ambient drying and vacuum drying, different forces were applied on above leather samples to provide different stress states, i.e., uniaxial stress state and biaxial stress state. The effect of different stress while dried on leather mechanical properties was investigated. Combined with the SEM results of grain and cross section, the change patterns were discussed. They indicate that after drying with stretching, the tensile strength and the stiffness of the samples are increased while the elongation at break is decreased. Compared with the sample being biaxial stress processed, the sample with a uniaxial stress process is higher in tensile strength and lower in elongation at break. After being dried and stretched, the grain smoothness of the sample becomes better. Uniaxial stretching increases the orientation degree of the collagen fiber in the sample, while biaxial stretching may separate the collagen fiber bundles. On the basis of the work, a simplified fiber structure model during stretching was proposed.

**KEY WORDS:** stress state; leather; mechanical property; tensile strength; elongation at break; fiber orientation

#### INFLUENȚA TENSIUNII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE PIELII ÎN STARE USCATĂ

**REZUMAT.** După tăbăcirea în crom, pieile wet blue au fost retăbăcite, neutralizate și unse cu Coripol MK pentru a obține diferite probe de piele. În condiții de uscare la temperatura camerei și uscare în vid, s-au aplicat diferite forțe pe suprafața probelor de piele pentru a cauza diferite tensiuni, de exemplu, tensiunea uniaxială și cea biaxială. S-a investigat influența diferitelor tensiuni în condiții de uscare asupra proprietăților mecanice ale pielii. În combinație cu rezultatele SEM ale suprafeței pielii și secțiunii transversale, s-au discutat tiparele de schimbare. Acestea indică faptul că după uscare și întindere, rezistența la rupere și rigiditatea probelor cresc, în timp ce alungirea la rupere scade. Comparativ cu proba supusă întinderii biaxiale, proba solicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai mare și o alungire la rupere mai mică. După uscare și întindere, netezimea feței probei de piele se îmbunătățește. Întinderea uniaxială crește gradul de orientare al fibrelor de colagen, în timp ce întinderea biaxială poate separa fasciculele de fibre de colagen. Pe baza experimentelor, s-a propus un model simplificat de structură a fibrelor în timpul întinderii.

**CUVINTE CHEIE:** tensiune, piele, proprietăți mecanice, rezistență la rupere, alungire la rupere, orientarea fibrelor

#### L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU CUIR SEC

**RÉSUMÉ.** Après le tannage au chrome, les peaux bleues humides ont été retannées, neutralisées et graissées de Coripol MK pour obtenir de différents échantillons de cuir. Dans les conditions de séchage à la température ambiante et séchage sous vide, on a appliqué de différentes forces à la surface de l'échantillon de cuir pour provoquer des pressions différentes, par exemple, la pression uniaxiale et la pression biaxiale. On a étudié l'influence de diverses conditions de pression sur les propriétés mécaniques du cuir sec. Les modèles de changement ont été discutés en combinaison avec les résultats MEB de la surface et du coup transversale du cuir. Cela indique que, après séchage et étirage, la résistance à la traction et la rigidité des échantillons augmentent, tandis que l'allongement à la rupture diminue. L'échantillon soumis à la pression uniaxiale a une résistance à la traction plus élevée et un allongement à la rupture inférieur par rapport à l'échantillon soumis à la pression biaxiale. Après avoir été séché et étiré, la souplesse du grain de l'échantillon de cuir améliore. L'étirage uniaxial augmente le degré de l'orientation des fibres de collagène, tandis que l'étirage biaxial peut séparer les faisceaux de fibres de collagène. À partir des expériences, on a proposé un modèle simplifié de la structure des fibres pendant l'étirage.

**MOTS CLÉS:** pression, cuir, propriétés mécaniques, résistance à la traction, allongement à la rupture, orientation des fibres

## INTRODUCTION

In leather making, skins and leathers usually endure different kinds of forces, which not only determines some important properties of the resultant leathers, such as tensile strength, elongation, elasticity, and softness, but also affects the use performance of leather and leather goods. It is of great importance and

## INTRODUCERE

În procesul de fabricare a pielii, pielea este supusă de obicei diferitelor tipuri de forțe, care determină nu numai proprietăți importante ale pieilor finite, cum ar fi rezistența la rupere, alungirea, elasticitatea și moliciunea, dar afectează și performanța de utilizare a pielii și articolelor din piele. Studiul reacției pielii la

\* Correspondence to: Keyong TANG, College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Henan 450001, P. R. China, email: keyongtangzhu@yahoo.com

significance to study the response of leather to the different forces in theory, to know the mechanism and laws of response for further understanding the structure and properties of leathers, and for the optimization of leather making techniques [1-4].

As a kind of material, the mechanical properties of leathers are very important for application [5]. Drying is one of the key operations in leather manufacturing. The final style, elasticity and texture are formed while being dried. Different drying methods will result in finished leathers with different performances, especially mechanical properties. Tension in the drying process can greatly affect the rigidity and area yield of leathers. Biaxial stretching might affect the strength and seldom affect the fracture energy. The tensile strength increases with increasing the apparent density, while decreases with increasing the drying rate [6].

C. K. Liu and colleagues studied the tensile strength, elongation at break, tearing properties of leathers, and found that the physical properties of leathers may be evaluated with the combination of fracture energy and tensile strength or elongation at break. Elongation at break may stand for the softness, tensile strength may stand for fastness. So there is a close relation between the mechanical properties and service performance of leathers [7].

In this paper, cattle hide wet blues were retanned with glutaraldehyde and fatliquored with Coripol MK to prepare leather samples. The samples were then dried at ambient pressure or vacuum dried, under the conditions of uniaxial stretching and biaxial stretching. The mechanical properties of the samples were studied and scanning electron microscope (SEM) was used to observe the grains and cross section of the samples. Stretching while being dried increases the tensile strength, stiffness, and grain smoothness of leathers, while decreases the elongation at break. Compared with those of the biaxial stretching sample, the uniaxial stretched one behaves higher in tensile strength, and lower in elongation at break. Uniaxial stretching improves the orientation degree of collagen fibers to arrange the fibers more closely, while biaxial stretching increases the space between collagen fibers.

diferitele forțe teoretice, cunoașterea mecanismului și a legilor de reacție este de mare importanță pentru o înțelegere mai aprofundată a structurii și proprietăților pielii, precum și pentru optimizarea tehnicilor de fabricare a pielii [1-4].

Proprietățile mecanice ale pielii ca material sunt foarte importante pentru utilizarea acesteia [5]. Uscarea este una dintre operațiunile cheie din procesul de fabricare a pielii. Aspectul, elasticitatea și textura finale se formează în timpul uscării. Diferite metode de uscare conferă pieilor diferite performanțe și, mai ales, proprietăți mecanice. Tensiunea din procesul de uscare poate afecta în mare măsură rigiditatea și suprafața pielii. Întinderea biaxială ar putea afecta rezistența și rareori energia necesară propagării fisurii. Rezistența la rupere crește odată cu creșterea densității aparente, scăzând odată cu creșterea vitezei de uscare [6].

C. K. Liu și colaboratorii săi au studiat rezistența la rupere, alungirea la rupere și rezistența la sfâșiere a pielii și au constatat că proprietățile fizice ale pielii pot fi evaluate prin combinația dintre energia necesară propagării fisurii și rezistența la rupere sau alungirea la rupere. Alungirea la rupere poate reprezenta moliciunea, iar rezistența la rupere poate reprezenta stabilitatea. Deci există o relație strânsă între proprietățile mecanice și performanța pielii [7].

În această lucrare, s-au retăbăcit piei bovine wet blue cu glutaraldehydă și s-au uns cu Coripol MK pentru a pregăti probele de piele. Probele au fost apoi uscate la presiune ambiantă sau uscate sub vid, în condiții de întindere uniaxială și biaxială. Proprietățile mecanice ale probelor au fost studiate și s-a utilizat microscopul electronic (SEM) pentru a observa stratul de față și secțiunea transversală a probelor. Întinderea în timpul uscării mărește rezistența la rupere, rigiditatea și netezimea suprafeței pielii, ducând în același timp la scăderea alungirii la rupere. În comparație cu proba supusă întinderii biaxiale, cea sollicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai mare și o alungire la rupere mai mică. Întinderea uniaxială îmbunătățește gradul de orientare al fibrelor de collagen, ducând la o dispunere mai strânsă a fibrelor, în timp ce întinderea biaxială duce la mărirea spațiului dintre fibrele de collagen.



## EXPERIMENTAL

### Main Materials and Equipment

Wet blue leather was purchased from a local tannery. Five-drum tanning machine, DJD-350, was made by Wuxi Derun Light Industry Machinery factory, China. Universal electronic testing machine controlled by a microcomputer was made by Sans Metering Technology Co. Ltd., China. Analog Mechanical stretcher was designed and made by ourselves.

### Methods

#### *Preparation of the Samples*

After being sampled 50 cm in length and 50 cm in width in the symmetric parts, the samples were glutaraldehyde retanned, neutralized and fatliquored. After being fatliquored, a 5 cm x 5 cm square was signed to indicate the stretching directions when being dried.

#### *Simulation of Stretching*

Both uniaxial stretching, biaxial stretching (plane stress state), and cyclic uniaxial stretching were used according to reference [8].

#### *Mechanical Properties*

The mechanical properties of different leather samples were studied by using the Universal electronic testing machine. The national standard dumbbell specimens were used to GB/T 1040.3-2006. The tensile speed was 100 mm/min and the stress-strain curve was automatically given by the computer.

#### *SEM Observation*

A field emission scanning electron microscopy (SEM), JSM-7500F, made in Japan was employed to observe the morphology of the grain and cross section of the samples. In order to eliminate the charge effect under high magnification, to increase the conductivity of the specimens, gold spraying was conducted before observing by SEM.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Principalele materiale și echipamente

Pielea wet blue a fost achiziționată de la o tăbăcărie locală. S-a utilizat o instalație de tăbăcire cu cinci butoaie, DJD-350, fabricată de Wuxi Derun Light Industry Machinery Factory, China. Echipamentul electronic universal de testare controlat de un microcomputer a fost fabricat de Sans Metering Technology Co. Ltd., China. Dispozitivul de solicitare mecanică a fost proiectat și realizat de autori.

### Metode

#### *Pregătirea probelor*

Probele cu dimensiuni de 50 cm lungime și 50 cm lățime au fost retăbăcite cu glutaraldehidă, neutralizate și unse. După ce au fost unse, s-a marcat un pătrat de 5 cm x 5 cm pentru a indica direcțiile de întindere în timpul uscării.

#### *Simularea întinderii*

Solicitarea uniaxială, cea biaxială (starea plană de tensiune) și cea ciclică uniaxială s-au efectuat conform [8].

#### *Proprietățile mecanice*

Proprietățile mecanice ale diferitelor probe de piele au fost studiate cu ajutorul echipamentului electronic universal de testare. S-au utilizat specimene standard de tip ganteră, conform GB/T 1040.3-2006. Viteza de tracțiune a fost de 100 mm/min, iar curba tensiune-deformație a fost redată în mod automat de către calculator.

#### *Observații SEM*

S-a utilizat un microscop electronic de baleiaj cu emisie de câmp (SEM), JSM-7500F, fabricat în Japonia, pentru a observa morfologia suprafeței și a secțiunii transversale a probelor. Pentru a elimina efectul de încărcare la magnitudine mare și pentru a crește conductivitatea probelor, s-a pulverizat aur înainte de observarea cu ajutorul SEM.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of Stretching on the Mechanical Properties

#### Samples Dried at Ambient Pressure

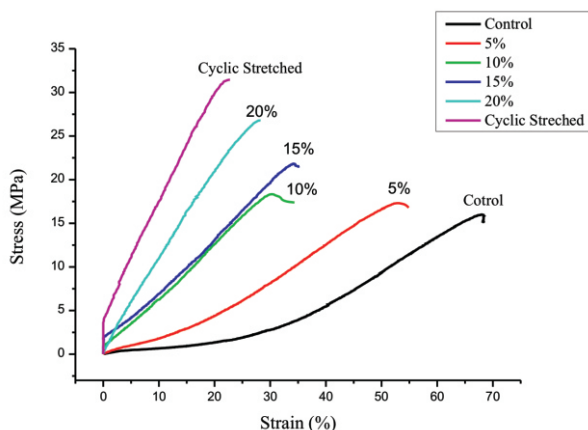


Figure 1. Stress-strain curves of samples uniaxial stretched and dried at ambient pressure  
 Figura 1. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate uniaxial uscate la presiune ambiantă

The stress strain curves of the samples uniaxial stretched while being dried at ambient pressure were shown in Figure 1. With increasing the stretching ratio of the sample while being dried, both the tensile strength and elastic modulus increase, whilst the elongation at break decreases gradually. The relations between tensile strength, elongation at break with the stretching ratio while being dried are shown in Figure 2. Drying is a process by which collagen fibers in the samples are positioned. By the combination of stretching with drying, the collagen fibers in leathers are oriented along the stretching direction to be re-arranged and located. As a result, the internal structure of leathers becomes more regular and orderly, and the collagen fibers are piled up more closely. When the samples are stretched again, less space is available for collagen fibers to move, indicating an increased tensile strength and decreased elongation at break. Less difference was found between elongation at break of the samples of 10% and 15%, but a great difference in the tensile strength of the cyclic stretched one. By the

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Influența solicitării asupra proprietăților mecanice

#### Probe uscate la presiunea ambiantă

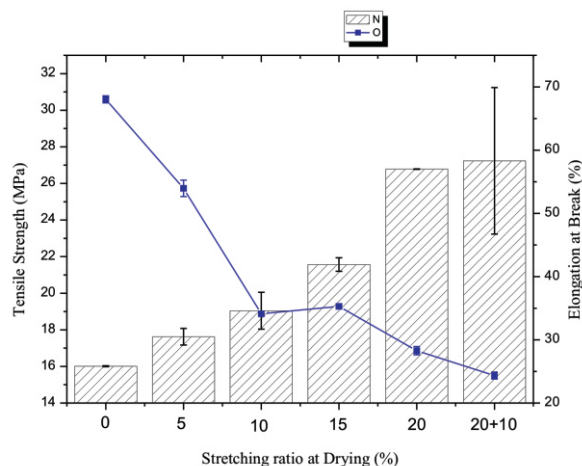


Figure 2. Tensile strength and elongation at break of samples uniaxial stretched and dried at ambient pressure vs. stretching ratio  
 Figura 2. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate uniaxial uscate la presiune ambiantă în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor supuse solicitării uniaxiale uscate la presiune ambiantă sunt prezentate în Figura 1. Odată cu creșterea raportului de întindere a probei în timpul uscării, atât rezistența la rupere, cât și modulul de elasticitate cresc, în timp ce alungirea la rupere scade treptat. Raporturile dintre rezistența la rupere, elongația la rupere și raportul de întindere în timpul uscării sunt prezentate în Figura 2. Uscarea este un proces în care fibrele de colagen din probe se aranjează. Prin combinarea întinderii cu uscarea, fibrele de colagen din piele sunt orientate de-a lungul direcției de întindere pentru a se rearanja. Ca urmare, structura internă a pieilor devine mai regulată și mai ordonată, iar fibrele de colagen se așează mai strâns. Când probele sunt întinse din nou, rămâne mai puțin spațiu pentru deplasarea fibrelor de colagen, ceea ce indică o rezistență la rupere ridicată și o alungire la rupere scăzută. S-a constatat o diferență mai mică privind alungirea la rupere a probelor, de 10% și 15%, și o diferență mare privind rezistența la rupere a probei supuse la solicitare ciclică. Prin întindere ciclică

cyclic stretching and conditioning, the collagen fibers are arranged more closely with the result of decreased stress concentration. Therefore, cyclic stretching and conditioning to certain extent yields leathers with increased tensile strength.

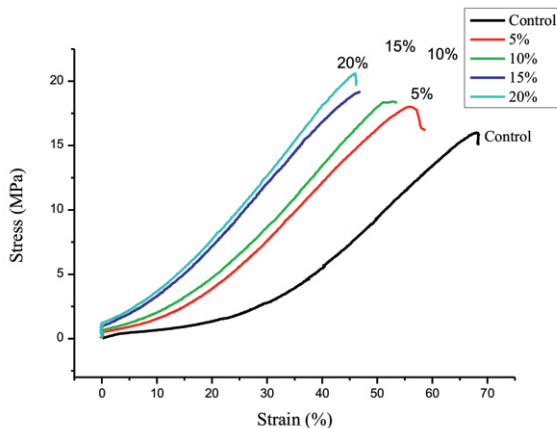


Figure 3. Stress-strain curves of samples biaxial stretched and dried at ambient pressure  
Figura 3. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate biaxial uscate la presiune ambiantă

The stress strain curves of the samples biaxial stretched while being dried are shown in Figure 3. A similar changing trend in the stress strain curves was found from Figure 3. With the increase of stretching ratio when being dried, the tensile strength gradually increases, but the elongation at break decreases, as shown in Figure 4. Compared with the tensile strength of uniaxial stretched samples (17.6 ~ 27.1 MPa, Figure 2), the changes in tensile strength of the biaxial stretched samples are very few, 18.5 ~ 20.6 MPa. As to the elongation at break, the variation is great. With the increase of stretching ratio when being dried, the elongation at break decreases, but the elastic modulus increases gradually. While being biaxial stretched, the samples are in the stress state of two perpendicular directions, namely a plane stress state. As to the orientation of collagen fibers, the collagen fibers will be arranged to the stretching direction at the uniaxial stretching, while the biaxial stretching results in the arrangement of collagen fibers to two perpendicular directions. Therefore, the orienting

și condiționare, fibrele de colagen sunt aranjate mai strâns, având ca rezultat scăderea tensiunii. Prin urmare, întinderea ciclică și condiționarea într-o anumită măsură conferă pieilor o rezistență la rupere ridicată.

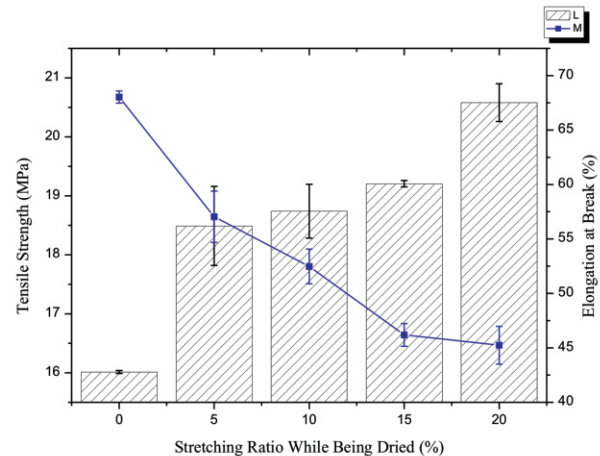


Figure 4. Tensile strength and elongation at break of samples biaxial stretched and dried at ambient pressure vs. stretching ratio  
Figura 4. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate biaxial uscate la presiune ambiantă în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor supuse solicitării biaxiale în timpul uscării sunt prezentate în Figura 3. Din Figura 3 se observă o tendință de schimbare similară a curbelor de tensiune și deformație. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, rezistența la rupere crește treptat, dar alungirea la rupere scade, așa cum arată Figura 4. În comparație cu rezistența la rupere a probelor solicitate uniaxial (17,6 ~ 27,1 MPa, Figura 2), modificările rezistenței la rupere a probelor supuse solicitării biaxiale sunt foarte mici, de 18,5~20,6 MPa. În ceea ce privește alungirea la rupere, variația este mare. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, alungirea la rupere scade, dar modulul de elasticitate crește treptat. La solicitarea biaxială, probele sunt în stare de tensiune între două direcții perpendiculare, și anume starea plană de tensiune. În ceea ce privește orientarea fibrelor de colagen, acestea se aranjează pe direcția de întindere uniaxială, în timp ce întinderea biaxială are ca rezultat aranjamentul fibrelor de colagen în două direcții perpendiculare. Prin

degree in any direction cannot be higher than that of the uniaxial stretched one. The contribution from biaxial stretching to the tensile strength is less than that from the uniaxial one, resulting in the little change in tensile strength of biaxial stretched ones. After the samples are stretched and dried, the collagen fibers are in partial equilibrium state. Once stretched again, a small elongation at break will appear.

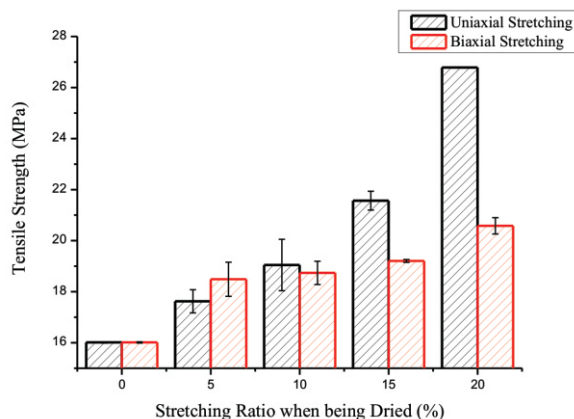


Figure 5. Tensile strength of the samples vs. stretching ratio when being dried at ambient pressure  
 Figura 5. Rezistența la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare la presiune ambiantă

Figure 5 is the relation between tensile strength of the samples biaxial stretched when being ambient dried and stretching ratio. The tensile strength of the uniaxial stretched samples is higher than that of the biaxial ones, except for that at 5%. That is to say that the uniaxial stretched sample is better than biaxial one in tensile strength. At a small stretching ratio below 5%, no obvious effect was found of stretching on collagen fiber orientation. When being uniaxial stretched, collagen fibers will orient along the stretching direction, decreasing the fiber braiding angle. For biaxial stretching, however, the collagen fibers have to orient to two perpendicular directions, with the result that no obvious orientation in any direction. Therefore, compared with that of the uniaxial stretched samples, the change in tensile strength of the biaxial stretched one is lower, even lower than that of the uniaxial stretched one. Figure 6 shows the relation between elongation at break and stretching ratios,

urmare, gradul de orientare în orice direcție nu poate fi mai mare decât cel al întinderii uniaxiale. Contribuția întinderii biaxiale la rezistența la rupere este mai mică decât cea a întinderii uniaxiale, având ca rezultat o modificare foarte mică a rezistenței la rupere a probelor supuse solicitării biaxiale. După întinderea și uscarea probelor, fibrele de collagen sunt în stare de echilibru parțial. După o nouă solicitare a probelor, va apărea o mică alungire la rupere.

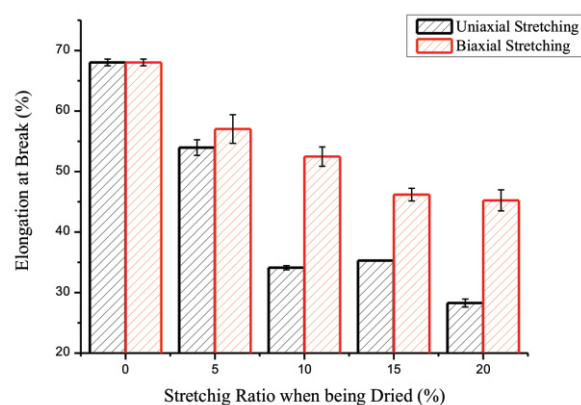


Figure 6. Elongation at break of the samples vs. stretching ratio when being dried at ambient pressure  
 Figura 6. Alungirea la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare la presiune ambiantă

Figura 5 prezintă relația dintre rezistența la rupere a probelor solicitate biaxial în timpul uscării și raportul de întindere. Rezistența la rupere a probelor supuse solicitării uniaxiale este mai mare decât cea a probelor solicitate biaxial, cu excepția probei cu raport de întindere de 5%. Acest lucru înseamnă că proba solicitată uniaxial are o rezistență la rupere mai bună decât cea solicitată biaxial. La un raport de întindere scăzut, sub 5%, nu s-a constatat niciun efect evident al întinderii asupra orientării fibrelor de collagen. La solicitare uniaxială, fibrele de collagen se orientează de-a lungul direcției de întindere, ducând la micșorarea unghiului de împletire a fibrelor. La solicitarea biaxială însă, fibrele de collagen trebuie să se orienteze în două direcții perpendiculare, astfel încât nu există o orientare evidentă în nicio direcție. Prin urmare, în comparație cu probele supuse solicitării uniaxiale, modificările rezistenței la rupere a probelor solicitate biaxial sunt chiar mai mici decât cele ale probelor solicitate uniaxial. Figura 6 prezintă relația dintre alungirea la rupere și

both the samples of uniaxial stretched and biaxial stretched at ambient pressure. At the same stretching ratio, the elongation at break of biaxial stretched sample is higher than that of the uniaxial one, and the change is steady. At a higher stretching ratio, a minimum breaking elongation at break appeared for the uniaxial stretched sample. Compared with the uniaxial stretched sample, because of the effect of plane stress, the space between collagen fibers turns great. When being stretched again, more space is available for collagen fibers to move, resulting in a higher elongation at break.

#### Vacuum Dried Samples

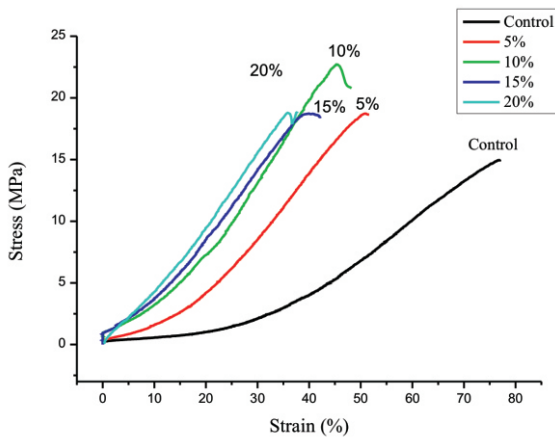


Figure 7. Stress-strain curves of samples uniaxial stretched when being vacuum dried

Figura 7. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate uniaxial uscate sub vid

From Figure 7 and Figure 8, it is indicated that with the increase of stretching ratio when being vacuum dried, the tensile strength increased first and then, decreased. The highest tensile strength appears at the stretching ratio of 10%. Stretching with vacuum drying drives the stress strain curves moving to the vertical (stress) axis gradually, making the difference to control sample more obvious. So it is suggested that the elastic modulus of the samples is improved by the uniaxial stretching with drying. In general, compared with that of the control sample, the tensile strength of the uniaxial stretched sample while dried is higher, indicating the orientation of collagen fibers along the

raportul de întindere, atât pentru probele solicitate uniaxial, cât și pentru cele solicitate biaxial la presiune ambiantă. La același raport de întindere, alungirea la rupere a probei supuse solicitării biaxiale este mai mare decât cea a probei solicitate uniaxial, iar schimbarea este constantă. La un raport de întindere mai mare, a apărut o alungire la rupere minimă pentru proba solicitată uniaxial. Comparativ cu proba solicitată uniaxial, din cauza stării plane de tensiune, spațiul dintre fibrele de colagen se mărește. Când se întinde proba din nou, fibrele de colagen au mai mult spațiu de mișcare, având ca rezultat o alungire la rupere mai mare.

#### Probe uscate sub vid

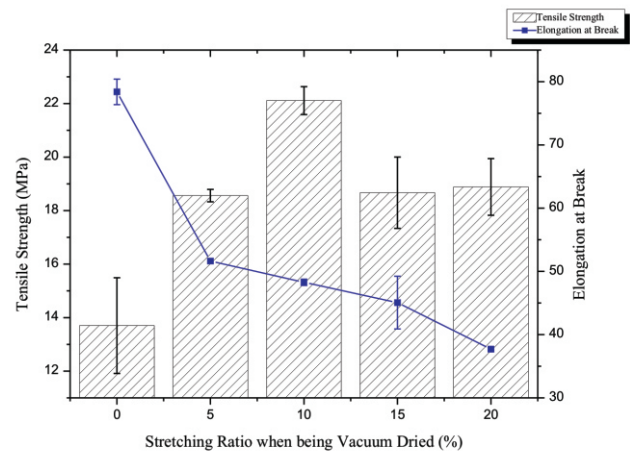


Figure 8. Tensile strength and elongation at break of samples uniaxial stretched when being vacuum dried vs. stretching ratio

Figura 8. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate uniaxial uscate sub vid în funcție de raportul de întindere

Din Figurile 7 și 8 se observă că, odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării sub vid, rezistența la rupere a crescut mai întâi și apoi a scăzut. Cea mai mare rezistență la rupere apare la raportul de întindere de 10%. Solicitarea la întindere în timpul uscării sub vid direcționează treptat curbele de tensiune și deformație spre axa verticală (tensiune), accentuând mai mult diferența față de proba martor. Așadar, se sugerează că modulul de elasticitate al probelor se îmbunătățește prin solicitarea uniaxială în timpul uscării. În general, în comparație cu proba martor, rezistența la rupere a probei solicitate uniaxiale în timpul uscării este mai mare, indicând orientarea

stretching direction to improve the strength. The maximum appeared at the stretching ratio of 10%, which indicates that the orientation of collagen fibers reaches the highest value, and further stretching will destroy the internal fibers of networks. With the increase of the stretching ratio at vacuum drying, the elongation at break decreased gradually, probably because the orientation of the collagen fibers increases and the collagen fibers are located in a new position. When being stretched again, the samples are directly in the stretching stage of collagen fibers. The decreased elongation at break appeared.

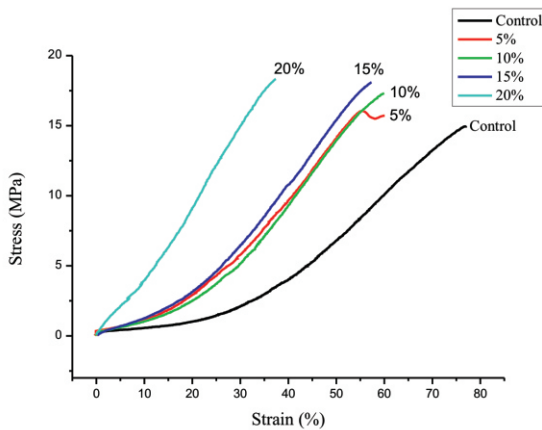


Figure 9. Stress-strain curves of samples biaxial stretched at vacuum drying  
 Figura 9. Curbele de tensiune-deformație ale probelor solicitate biaxial uscate sub vid

The stress-strain curves of samples biaxial stretched when being vacuum dried were shown in Figure 9. Biaxial stretching when being vacuum dried improves the tensile strength and stiffness, but decreases the elongation at break. The trends and shapes of the stress-strain curves of all samples are similar. In terms of tensile strength, compared with the control, it is significantly increased from 13.7 MPa to 16.7 MPa ~ 18.1 MPa (Figure 10). The influence of stretching ratio on the tensile strength when being vacuum dried is little, located between 16.7 ~ 18.1 MPa (Figure 10). When being biaxial stretched, the samples were subjected to a plane stress state, and collagen fibers will turn to orient in two perpendicular directions. The orientation in any one direction is less

fibrelor de colagen de-a lungul direcției de întindere pentru a îmbunătăți rezistența. Maximul a apărut la raportul de întindere de 10%, ceea ce indică faptul că orientarea fibrelor de colagen atinge cea mai mare valoare, iar o întindere suplimentară va distruge fibrele interne ale rețelelor. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării sub vid, alungirea la rupere scade treptat, probabil pentru că orientarea fibrelor de colagen crește și fibrele de colagen se deplasează într-o altă poziție. La o nouă întindere, probele sunt direct în etapa de întindere a fibrelor de colagen. Apare o alungire la rupere scăzută.

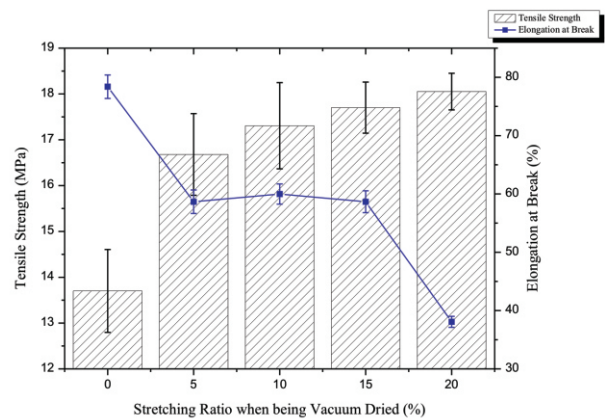


Figure 10. Tensile strength and elongation at break of samples biaxial stretched at vacuum drying vs. stretching ratio  
 Figura 10. Rezistența la rupere și alungirea la rupere ale probelor solicitate biaxial uscate sub vid în funcție de raportul de întindere

Curbele de tensiune și deformație ale probelor solicitate biaxial în timpul uscării sub vid sunt prezentate în Figura 9. Solicitarea biaxială în timpul uscării sub vid îmbunătățește rezistența la tracțiune și rigiditatea, dar scade alungirea la rupere. Tendințele și formele curbelor de tensiune-deformație ale tuturor probelor sunt similare. În ceea ce privește rezistența la rupere, în comparație cu proba martor, aceasta crește în mod semnificativ de la 13,7 MPa la 16,7 MPa ~ 18,1 MPa (Figura 10). Influența raportului de întindere asupra rezistenței la rupere în timpul uscării sub vid este mică, situată între 16,7 și 18,1 MPa (Figura 10). La întinderea biaxială, probele au fost supuse unei stări plane de tensiune, iar fibrele de colagen s-au orientat în două direcții perpendiculare. Orientarea în orice

than that of the samples being uniaxial stretched. So the strength of the biaxial stretched samples cannot increase very much. With the increase of stretching ratio when being dried, the elongation at break turns to decrease, and no turning was found as that in ambient dried sample. In the vacuum drying, the air pressure is always lower than the ambient pressure. The migration and evaporation of water molecules from the samples will be fastened. However, due to the limitation of air convection, the water vapor cannot be completely transported from the systems, resulting in a higher humidity than the ambient pressure drying. Therefore, the damage of vacuum drying on the collagen structure is relatively small.

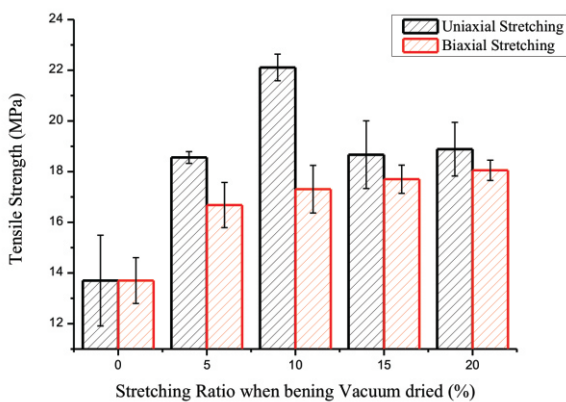


Figure 11. Tensile strength of the samples vs. stretching ratio when being vacuum dried

Figura 11. Rezistența la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare sub vid

The relations of tensile strength of both the samples of uniaxial stretched and biaxial stretched when being vacuum dried with the stretching ratio are presented in Figure 11. At the same stretching ratio, the tensile strength of the uniaxial stretched sample is much greater than that of the biaxial stretched one. When being uniaxial stretched, the collagen fibers will orient along the stretching direction to increase the orientation of the samples. Biaxial stretching, however, because of the plane stress state, the orientation to any direction is not high. Figure 12 shows the relationship elongation at break and the stretching ratio of both uniaxial and biaxial stretched samples when being vacuum drying. At a same stretching ratio, the

direcție este mai slabă decât cea a probelor supuse solicitării uniaxiale. Așadar, rezistența probelor supuse solicitării biaxiale nu poate crește foarte mult. Odată cu creșterea raportului de întindere în timpul uscării, alungirea la rupere scade și nu s-a constatat nicio modificare în comparație cu proba uscată la presiune ambiantă. La uscarea sub vid, presiunea aerului este întotdeauna mai mică decât presiunea ambiantă. Migrarea și evaporarea moleculelor de apă din probe se vor accelera. Cu toate acestea, datorită limitărilor convecției cu aer, vaporii de apă nu pot fi complet transportate din sisteme, având ca rezultat o umiditate mai mare față de uscarea la presiune ambiantă. Prin urmare, deteriorarea structurii colagenului cauzată de uscarea sub vid este relativ mică.

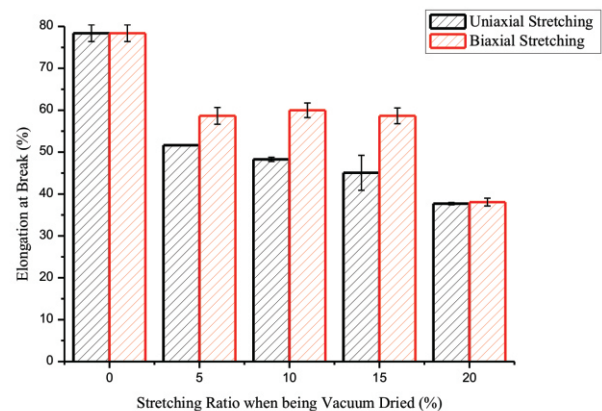


Figure 12. Elongation at break of the samples vs. stretching ratio when being vacuum dried

Figura 12. Alungirea la rupere a probelor în funcție de raportul de întindere la uscare sub vid

Relația rezistenței la rupere a probelor solificate uniaxial și biaxial în timpul uscării sub vid cu raportul de întindere este prezentată în Figura 11. La același raport de întindere, rezistența la rupere a probei supuse solicitării uniaxiale este mult mai mare decât cea a probei solificate biaxial. La întindere uniaxială, fibrele de colagen se vor orienta de-a lungul direcției de întindere pentru a crește orientarea probelor. La întindere biaxială însă, din cauza stării plane de tensiune, orientarea în orice direcție nu este mare. Figura 12 arată relația dintre alungirea la rupere și raportul de întindere pentru probele solificate atât uniaxial, cât și biaxial în timpul uscării sub vid. La același raport de întindere, alungirea la rupere a probelor

elongation at break of biaxial stretched samples is higher than that of uniaxial stretched ones. When being biaxial stretched, because of the two directional stresses, the collagen fibers may loosen to provide some additional spaces for the collagen fibers to move when being stretched again. Therefore, uniaxial stretching may increase the orientation of collagen fibers, while biaxial stretching may loosen the collagen fibers.

### SEM Images

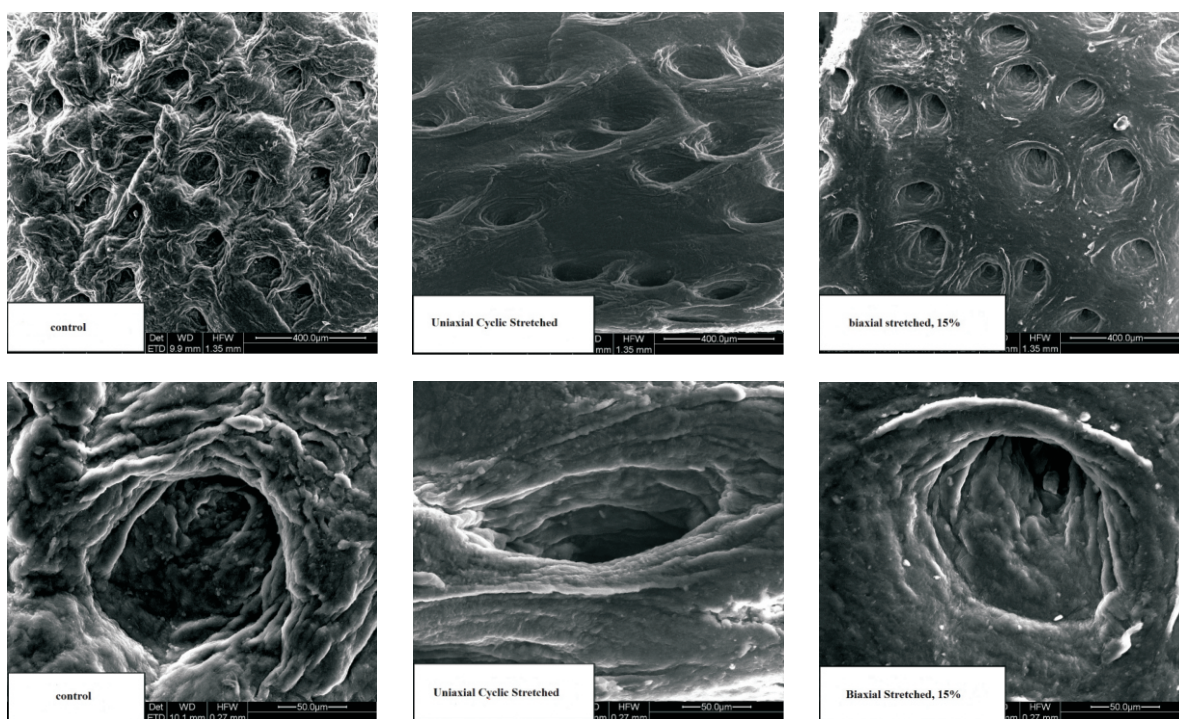


Figure 13. SEM images of the grain surface of the samples stretched at ambient pressure  
 Figura 13. Imagini SEM ale suprafeței stratului de față al probelor solicitate la presiune ambiantă

The scanning electron micrograph of the grain side of the samples stretched when being ambient dried is shown in Figure 13. In Figure 13 it can be found that the grain surface of the control sample without stretching history when being dried is rough. The pore shape is unclear, the smoothness is not good. The hierarchy sense of the pore is strong and the area around the pores is rugged. So the collagen fibers in the control sample are disorderly stacked. The pores in the grain surface of the uniaxial cyclic stretched sample are clear, and turned along the stretching direction to show an oval shape. Around

solicitate biaxial este mai mare decât a celor solicitate uniaxial. La întinderea biaxială, din cauza tensiunii din două direcții, fibrele de colagen pot slăbi pentru a oferi spațiu suplimentar pentru deplasare la o nouă întindere. Prin urmare, întinderea uniaxială poate crește orientarea fibrelor de colagen, în timp ce întinderea biaxială poate slăbi fibrele de colagen.

### Imagini SEM

Microfotografia electronică de baleiaj a stratului de față al probelor solicitate la întindere în timpul uscării la presiune ambiantă este prezentată în Figura 13. Din Figura 13 se poate constata că stratul de față al probei martor fără întindere în timpul uscării prezintă asperități. Forma porilor este neclară, netezimea nu este optimă. Există o ierarhie evidentă a porilor, zona din jurul porilor având un aspect neregulat. Așadar, fibrele de colagen din proba martor sunt dispuse dezordonat. Porii din stratul de față al probei solicitate uniaxial ciclic se pot observa clar și sunt orientați de-a lungul direcției de întindere, având o formă ovală. Zona



the pores are relatively flat, and less hierarchy was found. As to the biaxial stretched sample, the grain surface is very smooth. Besides the big holes, some fine pores may be found. It may be because of the biaxial stretching, which leads to the round pore shape without obvious folding.

din jurul porilor este relativ netedă și se observă o ierarhie mai slabă. În ceea ce privește proba sollicitată biaxial, stratul de față este foarte neted. Pe lângă orificiile mari se pot constata pori fini. Acest lucru se poate datora sollicitării biaxiale, ceea ce conduce la forma rotundă a porilor fără pliuri evidente.

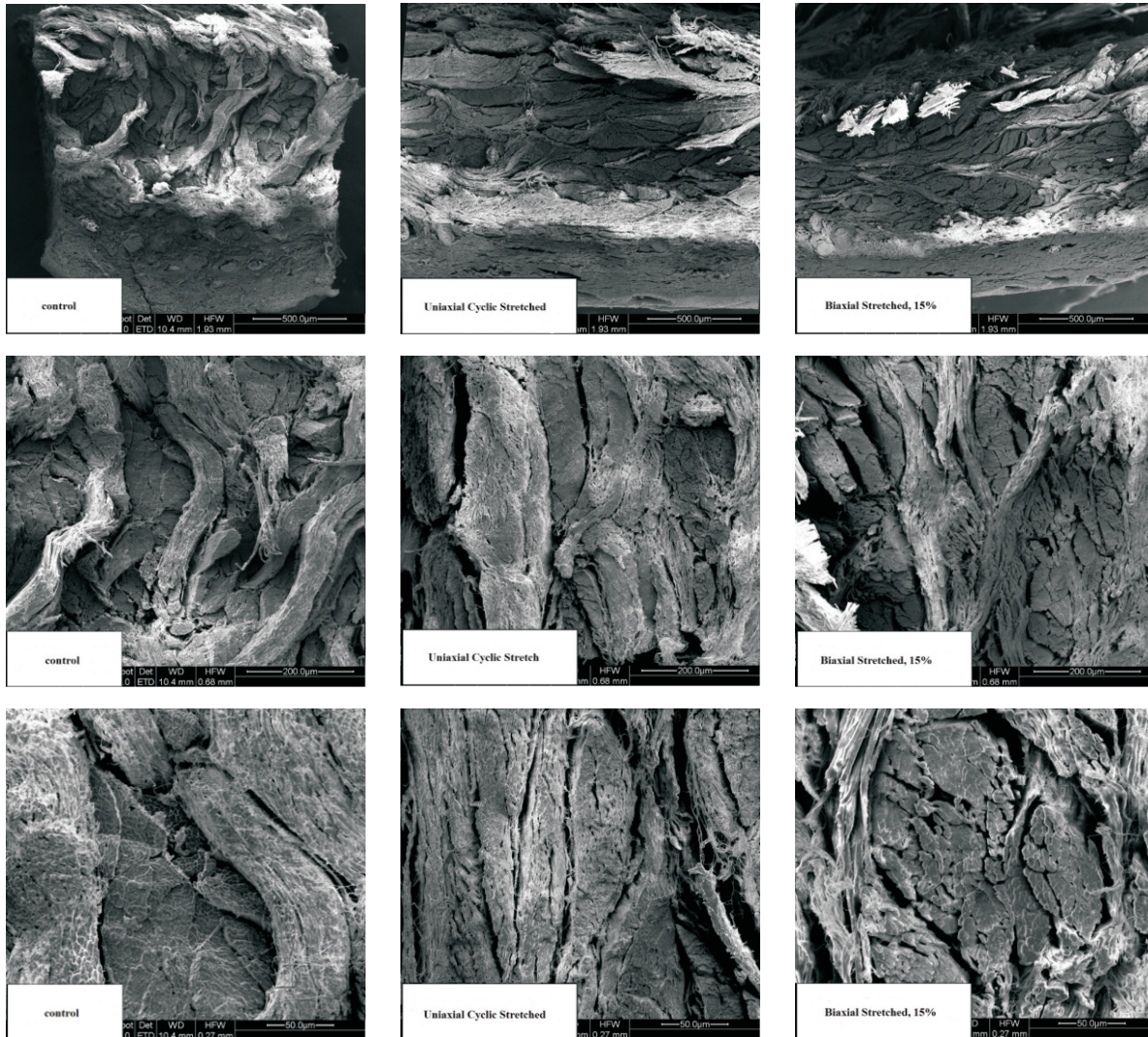


Figure 14. SEM images of the cross section of the samples stretched at ambient pressure  
 Figura 14. Imagini SEM ale secțiunii transversale a probelor sollicitate la presiune ambiantă

Figure 14 shows the SEM images of the cross section of the different samples. The three such layers as grain, dermis and suede may be clearly observed. In the control sample, the collagen fibers are randomly stacked and the cross section is rough. As to the uniaxial cyclic stretched one, the collagen fibers orient to the

Figura 14 prezintă imaginile SEM ale secțiunii transversale a diferitelor probe. Cele trei straturi, stratul de față, derma și partea velurată se pot observa în mod clar. La proba martor, fibrele de collagen sunt aranjate aleatoriu, iar secțiunea transversală prezintă asperități. În ceea ce privește proba sollicitată uniaxial

stretching direction more ordered and closely, with a certain degree of orientation. Compared with that of the control sample, the cross section of the biaxial stretched sample is more orderly. From the one with larger magnification, it is found that the spacing between collagen fibers is larger and the collagen fibers are separated to some degree.

ciclic, fibrele de colagen se orientează în direcția de întindere mai ordonat și mai strâns, cu un anumit grad de orientare. Comparativ cu proba martor, secțiunea transversală a probei solicitate biaxial este mai ordonată. Din imaginea cu mărire mai mare se constată că distanța dintre fibrele de colagen este mai mare și fibrele de colagen sunt separate într-o anumită măsură.

**Foundation of Collagen Fibers Structure Model in Leathers**

**Fundația modelului de structură a fibrelor de colagen din piele**

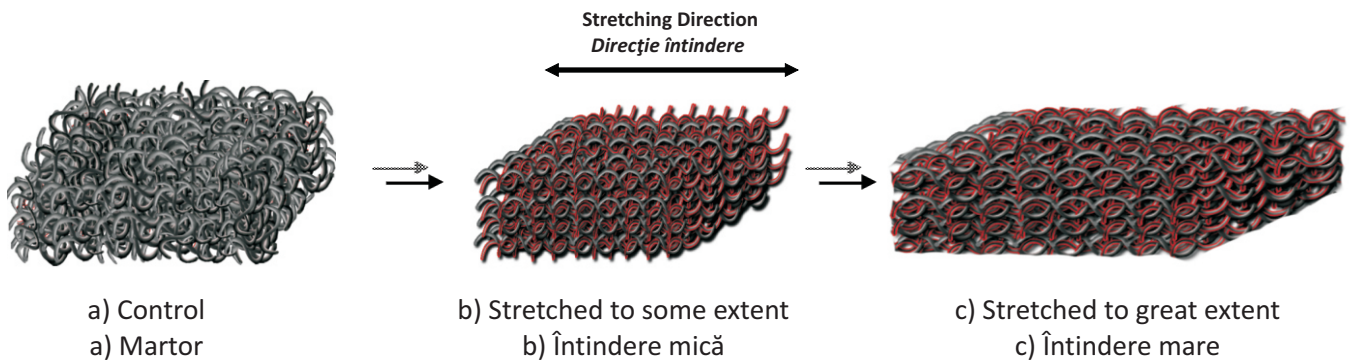


Figure 15. Collagen fibers structure model in leathers  
 Figura 15. Modelul structurii fibrelor de colagen din piele

According to the results of SEM images and mechanical properties above, the collagen fibers structure model in leathers was proposed as shown in Figure 15. The collagen fibers in the control sample are random distributed with a high braided angle between the collagen fibers. A three-dimensional network structure is formed by the fibers interspersed with each other. When being stretched to a certain degree, the collagen fiber will orient along the stretching direction to a certain degree to decrease the braided angle, while the overall sample turns longer. Stretched to a great degree, the collagen fibers are arranged and stacked more closely, which decreases the braided angle and the overall thickness. Because of the formation of three-dimensional network structure of collagen fibers, both the decrease in braided angle and the increase in orientation degree are limited to a certain extent. Further more stress will lead to the failure of the samples.

Conform imaginilor SEM și proprietăților mecanice de mai sus, s-a propus modelul de structură a fibrelor de colagen din piele prezentat în Figura 15. Fibrele de colagen din proba martor sunt distribuite aleatoriu cu un unghi mare de împletire a fibrelor de colagen. Fibrele intercalate formează o structură de rețea tridimensională. La întinderea până la o anumită limită, fibra de colagen se orientează de-a lungul direcției de întindere într-o anumită măsură, unghiul de împletire micșorându-se, în timp ce proba se lungeste. La o întindere mai mare, fibrele de colagen sunt aranjate mai strâns, ceea ce duce la scăderea unghiului de împletire și a grosimii totale. Din cauza formării structurii de rețea tridimensională a fibrelor de colagen, atât scăderea unghiului de împletire, cât și creșterea gradului orientării sunt limitate într-o anumită măsură. Mai mult decât atât, tensiunea va conduce la distrugerea probelor.

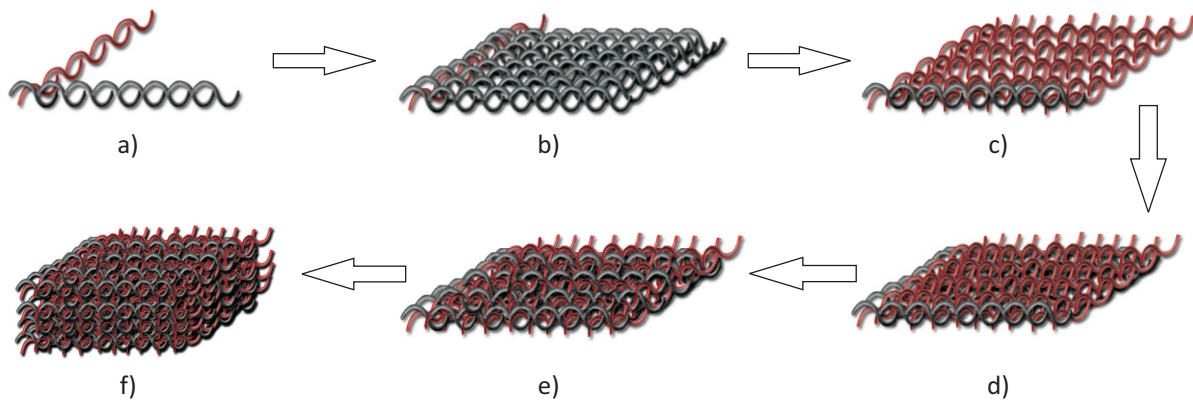


Figure 16. Simplified collagen fiber interwoven structure: (a) Simplified orthogonal basic unit; (b) Arrangement of collagen fibers along the stretching direction; (c) Arrangement of collagen fibers perpendicular to the stretching direction; (d) orthogonal woven plane; (e) interpenetrating braided plane; (f) stereo structure

Figura 16. Structura întrețesută simplificată a fibrelor de colagen: (a) unitate de bază ortogonală simplificată; (b) aranjarea fibrelor de colagen de-a lungul direcției de întindere; (c) aranjarea fibrelor de colagen perpendicular pe direcția de întindere; (d) plan întrețesut ortogonal; (e) plan împletitură întrepătrunsă; (f) structură stereo

Figure 16 is a simplified collagen fiber interwoven structure. When being uniaxial stretched, the collagen fibers in the stretching direction are continuously stretched and the fiber braided angle is decreased. With increasing the strain, the collagen fibers perpendicular to the stretching direction will take the action to hinder the decrease in braided angle. The collagen fibers are stacked more closely. Because the collagen fiber network cannot be deformed greatly, fibers perpendicular to the stretching direction will be stretched and separated, which increases the distance between fiber bundles. Therefore, when the samples are uniaxial stretched, the fiber orientation in the stretching direction will increase, and the tensile strength in the stretching direction is increased. When being biaxial stretched, besides the orientation of collagen fibers, the collagen fiber bundles may loosen, resulting in no obvious increase in tensile strength and an obvious increase in elongation at break.

## CONCLUSIONS

Stretching when leathers are being dried increases the tensile strength and stiffness, while decreases the elongation at break of leathers. No matter for ambient pressure drying or vacuum drying, the effect of biaxial stretching on the tensile is not great, but the effect on the elongation at break cannot

Figura 16 prezintă o structură întrețesută simplificată a fibrelor de colagen. La solicitare uniaxială, fibrele de colagen se întind încet în direcția de întindere și unghiul de împletire a fibrelor scade. Odată cu creșterea tensiunii, fibrele de colagen perpendiculare pe direcția de întindere împiedică scăderea unghiului de împletire. Fibrele de colagen sunt așezate mai strâns. Întrucât rețeaua fibrelor de colagen nu poate fi deformată considerabil, fibrele perpendiculare pe direcția de întindere se întind și se separă, ceea ce mărește distanța dintre fasciculele de fibre. Prin urmare, atunci când probele sunt solificate uniaxial, atât orientarea fibrelor, cât și rezistența la rupere în direcția de întindere cresc. La întindere biaxială, pe lângă orientarea fibrelor de colagen, fasciculele de fibre de colagen pot slăbi, consecința fiind nicio creștere evidentă a rezistenței la rupere și creșterea evidentă a alungirii la rupere.

## CONCLUZII

Întinderea pielii în timpul uscării crește rezistența la rupere și rigiditatea acesteia, scăzând în același timp alungirea la rupere. Indiferent dacă uscarea se face la presiune ambiantă sau sub vid, influența solicitării biaxiale asupra rezistenței la rupere nu este mare, dar influența asupra alungirii la rupere nu poate fi neglijată.

be neglected. Compared with the sample being biaxial stretched, uniaxial stretching leads to increased tensile strength and decreased elongation at break. Stretching improves smoothness of the grain surface of leathers. No stretching when being dried leads to randomly distributed collagen fibers in leathers. Uniaxial stretching increases orientation of the collagen fibers, thereby increasing the tensile strength. Biaxial stretching may loosen the collagen fibers in leather to a certain extent, with the result that the elongation at break is higher than that of the uniaxial stretched one.

#### Acknowledgements

The financial supports from the National Natural Science Foundation Commission of China (No. 51373158) and the Sci-Tech. Innovation Talent Foundation of Henan Province (No. 144200510018) are gratefully acknowledged.

Comparativ cu proba solicitată biaxial, solicitarea uniaxială duce la creșterea rezistenței la rupere și scăderea alungirii la rupere. Întinderea îmbunătățește netezimea stratului de față al pielii. Uscarea pielii fără întindere duce la o dispunere aleatorie a fibrelor de collagen în piele. Întinderea uniaxială crește orientarea fibrelor de collagen, crescând astfel rezistența la rupere. Întinderea biaxială poate slăbi fibrele de collagen din piele într-o anumită măsură, având ca rezultat o alungire la rupere mai mare decât cea obținută prin întinderea uniaxială.

#### Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijin financiar Comisiei Fundației pentru Științele Naturii din China (nr. 51373158) și Fundației pentru Talent și Inovare în Știință și Tehnică din provincia Henan (nr. 144200510018).

## REFERENCES

1. Attenburrow, G.E., The Rheology of Leather - A Review, *J Soc Leath Tech Ch*, **1993**, 77, 4, 107-114.
2. Crudu, M., Deselnicu, V., Costache, M., Nicolae, F., Mutlu, M.M., Glumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Adiguzel Zengin, A.C., New Tanning Agents Based on Titanium and Zirconium, *Bulletin of Scientific Information of Bioterra University*, **2010**, 20, 6-13.
3. Crudu, M., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Adiguzel Zengin, A.C., New Tanning Agents Based on Titanium and Zirconium, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems ICAMS, 16-18 September **2010**, Bucharest, 27-32, CERTEX Press.
4. Albu, L., Popescu, M., Deselnicu, V., Albu, E., Zainescu, G., Study and Practice on Alternative Eco-friendly Processes for Leather Manufacture, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 211-220.
5. Zhang, C.H., Zheng, X.J., Tang, K.Y., Study on the Three-Dimensional Stress-Relaxation Diagram of Cattle Hide Shoe Upper Leathers, *Mater Sci Eng A*, **2009**, 499, 1-2, 167-170.
6. Liu, C.K., Liu, L.S., Latona, N.P., Composite Drying with Simultaneous Vacuum and Toggling, *J Am Leather Chem As*, **2009**, 104, 4, 131-138.
7. Liu, C.K., William, N.M., Nicholas, L. *et al.*, Study on the Physical Properties of Leather, *China Leather*, **2001**, 30, 17, 30-33.
8. Du, J., Tang, K.Y., Zhao, K., Influence of Stress State on Dried Leather Yield and Water Vapor Permeability, *China Leather*, **2014**, 43, 1, 23-28.

## SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCEȚĂRII

### PRIMUL APEL DE PROPUNERI DE PROIECTE DIN CADRUL PROGRAMULUI TRANSNAȚIONAL DUNĂREA

Programul Transnațional Dunărea lansează primul apel de propuneri de proiecte pentru prioritățile 1, 2, 3 și 4.1. Programul oferă sprijin financiar pentru proiecte transnaționale care contribuie la dezvoltarea unei regiuni a Dunării mai inovatoare, mai bine accesibilă și durabilă.

Primul apel al Programului Transnațional Dunărea este organizat conform unei proceduri în două etape. În "prima etapă", solicitanții sunt rugați să depună electronic, pe site-ul programului (<http://www.interreg-danube.eu>) exprimarea interesului (EoI), subliniind în special logica de intervenție a propunerii și relevanța strategică pentru DTP. Nu se vor trimite documente justificative suplimentare în această etapă. În "a doua etapă", propunerile de proiecte pre-selectate vor fi invitate să depună un pachet de aplicare, inclusiv un formular de cerere complet (AF), care va conține mai multe informații detaliate despre conținutul propunerii și va fi baza pentru selecție a propunerilor de proiecte.

#### Obiective și priorități

Programul Transnațional Dunărea sprijină integrarea politicii în regiunea Dunării prin proiecte care abordează provocările și oportunitățile principale din această regiune.

Programul este împărțit în 4 axe tematice prioritare care abordează principalele provocări transnaționale ale regiunii:

- O regiune a Dunării inovatoare și responsabilă din punct de vedere social
- O regiune a Dunării responsabilă din punct de vedere cultural și ecologic
- O regiune a Dunării mai bine conectată și responsabilă din punct de vedere energetic
- O regiune a Dunării bine reglementată, Obiectivul specific 4.1 Îmbunătățirea capacităților instituționale pentru a aborda provocările societale majore

#### Fonduri alocate apelului și co-finanțare

Programul va aloca până la 76 milioane EUR de la FEDR și 7,5 milioane EUR de la IPA la primul apel de propuneri de proiecte. Contribuția maximă a UE la proiecte este de 85% (atât pentru partenerii de proiect din FEDR și IPA).

#### Termene limită

Apelul va fi deschis începând cu 23.09.2015, constând într-o procedură în 2 pași. Formularul de cerere pentru Etapa 1 (Exprimarea Interesului) trebuie să fie depus la Secretariatul comun cel târziu la ora 15:00, ora Europei Centrale pe 03.11.2015 prin încărcarea acestuia pe pagina de internet a programului. Formularul de cerere pentru Etapa 2 (AF) trebuie să fie depus pentru proiectele pre-selectate la Secretariatul comun între începutul lunii aprilie 2015 și mijlocul lunii mai 2016.

#### Durata proiectelor

Durata proiectelor nu trebuie să depășească 30 de luni. Această limită se aplică pentru faza de execuție a proiectului și nu cuprinde faza de pregătire.

*Mai multe informații: <http://www.interreg-danube.eu>*

**APEL CLEAN SKY 2 ÎN SINERGIE CU FONDURILE STRUCTURALE**

S-a lansat cel de al doilea apel pentru proiecte (H2020-CS2-CFP02-2015-01) din cadrul programului Clean Sky 2.

Având în vedere maximizarea investițiilor publice și private în cercetare și inovare în domeniul aeronauticii, Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică și Inovare a semnat un Memorandum de Înțelegere cu întreprinderea comună Clean Sky 2 (n.b.: un parteneriat public privat sub art. 187 al Tratatului de funcționare al Uniunii Europene), la Bruxelles, la 17 iulie 2015.

Identificarea de sinergii cu Fondurile Structurale pentru propunerile de proiecte din cadrul prezentului apel este importantă: acestea pot să conțină un pachet de lucru separat (ESIF WP) care va cuprinde activități complementare cu scopul apelului și care vor fi finanțate prin intermediul Fondurilor Structurale aplicabile la nivel național. Pachetul de lucru poate fi atașat la propunerea sau la proiectul CSJU selectat și va indica, în mod clar, Programul Operațional ESIF și schemele/apelul relevant la nivel național al Programului Operațional ESIF ca posibilă sursă de finanțare publică.

Ghidul privind integrarea activităților finanțate din Fondurile Structurale poate fi consultat la adresa: <http://ec.europa.eu>

## EVENIMENTE INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE

THE 41<sup>ST</sup> BUCHAREST INTERNATIONAL TECHNICAL FAIR (TIB) AND INVENTION AND INNOVATION SHOW  
14-17 OCTOBER 2015, ROMEXPO, BUCHAREST, ROMANIA

A 41-A EDIȚIE A TÂRGULUI TEHNIC INTERNAȚIONAL BUCUREȘTI (TIB) ȘI SALONUL CERCETĂRII  
14-17 OCTOMBRIE 2015, ROMEXPO, BUCUREȘTI, ROMÂNIA



Bucharest International Technical Fair is an emblematic trade fair for ROMEXPO and an event of high importance for the Romanian national economy. Therefore, TIB is a "must-visit" event in the agenda of any professional in the field.

The 41<sup>st</sup> edition will be held between 14<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup> of October 2015 at ROMEXPO Exhibition Centre within the Pavilions A and platforms 1, 4, 10, 11.

TIB was first organized in 1970 and starting with 1993 it has been internationally certified by the Global Association of the Exhibitions Industry – UFI, being included among the most important technical fairs at international level.

At this trade fair, dedicated to industrial technology and equipment, the companies will exhibit: laser technologies, robotics, machine tools and multifunctional industrial machines, products with innovative design, pumps, compressors and hydraulic equipment, IT products and software.

The 2015 edition will take place in the same period with ExpoEnergie – International trade fair for renewable energy, conventional energy, equipment and technologies for the oil and natural gas industry and INVENTIKA – Invention and innovation show.

Every year, TIB has the support of its partners for organizing interesting events in the technical field, in

Târgul Tehnic Internațional București este un eveniment simbol pentru ROMEXPO și o manifestare de anvergură pentru economia națională, ce nu trebuie să lipsească din agenda oricărui specialist în domeniu.

Cea de-a 41-a ediție se va desfășura în perioada 14-17 octombrie 2015, în cadrul Centrului Expozițional ROMEXPO, Pavilionul A și platformele 1, 4, 10 și 11.

TIB a fost organizat prima dată în 1970, iar din anul 1993 este certificat la nivel internațional de către Asociația Globală a Industriei de Târguri - UFI și este inclus în rândul celor mai importante târguri tehnice la nivel internațional.

Fiind un târg dedicat tehnologiilor și echipamentelor industriale, în cadrul evenimentului vor fi expuse: tehnologii laser, robotică, mașini unelte și mașini industriale multifuncționale, produse cu design inovativ, pompe, compresoare și echipamente hidraulice, produse IT și de software.

Ediția din 2015 va avea loc în aceeași perioadă cu ExpoEnergie - cel mai mare eveniment românesc dedicat industriilor energetice: regenerabile, convenționale, ale petrolului și gazelor naturale și INVENTIKA – Salonul de invenții și inovații.

În fiecare an, TIB beneficiază de sprijinul partenerilor săi pentru organizarea de evenimente interesante și de actualitate în domeniul tehnic, care au

order to inform the specialized visitors about novelties in the industry.

The main attractions at the previous edition of TIB were the industrial design area and also by the areas of robotics and industrial machines, where the visitors could watch the manufacture process of various tools and equipment. Moreover, ROMEXPO and its partners organized conferences, seminars and workshops.

For more information, please visit <http://www.tib.ro>.

ca scop să informeze vizitatorii asupra noutăților din industrie.

Punctele de atracție ale TIB 2014 au fost atât zonele de robotică și mașini industriale, unde putea fi urmărit întreg procesul de realizare a unor piese, cât și zona de design industrial. La acestea s-au adăugat conferințele, seminarele și workshop-urile organizate de ROMEXPO și partenerii săi.

Pentru mai multe informații, vizitați <http://www.tib.ro>.

### **THE 2<sup>ND</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MECHANICS OF COMPOSITES 11-14 JULY 2016, PORTO, PORTUGAL**

### **A 2-A CONFERINȚĂ INTERNAȚIONALĂ PRIVIND MECANICA COMPOZITELOR 11-14 IULIE 2016, PORTO, PORTUGALIA**

After the great success of the first international conference on Mechanics of Composites at Stony Brook University (USA), which attracted more than 400 delegates, the 2nd edition will take place at University of Porto, Portugal from 11-14 July 2016. As in the first edition, this second edition receives the support of Composite Structures, an international journal from Elsevier.

The past few decades have seen outstanding advances in the use of composite materials in structural applications. There can be little doubt that, within engineering circles, composites have revolutionised traditional design concepts and made possible an unparalleled range of new and exciting possibilities as viable materials for construction. The 2nd International Conference on Mechanics of Composites aims to disseminate knowledge between users, manufacturers, designers and researchers involved in structures, structural components or material manufacturing using composite materials.

This conference will show recent and novel advances in composite materials and structures. In particular it contributes to knowledge in the use of composite materials in engineering structures. Submitted abstracts can deal with design, research and development studies, experimental investigations, theoretical analysis and fabrication techniques relevant to the application of composites in load-bearing components for assemblies, ranging from

După marele succes al primei conferințe internaționale privind mecanica compozitelor organizată la Stony Brook University (SUA), care a atras mai mult de 400 de delegați, a 2-a ediție va avea loc la Universitatea din Porto, Portugalia în perioada 11-14 iulie 2016. Ca și la prima ediție, această a doua ediție primește sprijinul revistei internaționale Composite Structures, publicată de Elsevier.

Ultimele decenii au înregistrat progrese remarcabile în utilizarea materialelor compozite în aplicații structurale. Nu poate fi nicio îndoială că, în domeniul ingineriei, materialele compozite au revoluționat concepte de design tradiționale și au făcut posibilă o gamă de neegalat de aplicații noi și interesante ca materiale viabile de construcții. Cea de a doua Conferință Internațională privind Mecanica Compozitelor își propune să disemineze cunoștințe în rândul utilizatorilor, producătorilor, designerilor și cercetătorilor implicați în structuri, componente structurale sau fabricarea materialelor folosind materiale compozite.

În cadrul acestei conferințe se vor prezenta progrese recente privind materialele și structurile compozite. Conferința contribuie în special la cunoștințele în utilizarea materialelor compozite în structurile de inginerie. Rezumatele trimise tratează despre studii de proiectare, cercetare și dezvoltare, investigații experimentale, analize teoretice și tehnici de fabricație relevante pentru aplicarea compozitelor în componente portante pentru ansambluri, variind de



individual components such as plates and shells to complete composite structures. Furthermore theoretical and experimental studies upon composite materials are of interest.

For more information, please visit <http://events.mercatura.pt/MechComp2016>.

la componente individuale, cum ar fi plăci și învelișuri pentru finalizarea structurilor compozite. Mai mult, studiile teoretice și experimentale asupra materialelor compozite sunt de mare interes.

Pentru mai multe informații, vă rugăm să vizitați <http://events.mercatura.pt/MechComp2016>.

**RINNO AWARDS FOR INNOVATIVE PROJECTS ROMANIA-BULGARIA  
30 OCTOBER 2015 - CONSTANTA & 6 NOVEMBER 2015 - CRAIOVA, ROMANIA**

**PREMIILE RINNO PENTRU PROIECTE INOVATOARE ROMÂNIA-BULGARIA  
30 OCTOMBRIE 2015 - CONSTANȚA & 6 NOIEMBRIE 2015 - CRAIOVA, ROMÂNIA**

The National Authority for Scientific Research and Innovation – ANCSI (Romania) organizes the Rinno Awards competition, under the framework of RINNO Project - a model for enhancing the benefits of Romania-Bulgaria cross - border region cooperation by using R&D&I, funded by Romania-Bulgaria Cross Border Cooperation Programme 2007-2013.

RINNO Awards ceremony is dedicated to the innovative projects of economic and social development in the Romania - Bulgaria cross border region, implemented under the framework of Romania-Bulgaria Cross Border Cooperation Programme 2007-2013.

Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică și Inovare - ANCSI (România) organizează competiția premiilor Rinno, în cadrul proiectului Rinno - un model pentru mărirea beneficiilor cooperării transfrontaliere România-Bulgaria în CDI, finanțat de Programul de Cooperare Transfrontalieră România-Bulgaria 2007-2013.

Ceremonia decernării Premiilor Rinno este dedicată proiectelor inovatoare de dezvoltare economică și socială în zona transfrontalieră România-Bulgaria, puse în aplicare în cadrul Programului de Cooperare Transfrontalieră România-Bulgaria 2007-2013.



The time calendar for the competition is:

Calendarul pentru concurs este următorul:

Project Registration / (submission of the Project summary sheet) <i>Înregistrare proiect / (trimiteră rezumatului proiectului)</i>	September 29 - October 12, 2015 <i>29 septembrie-12 octombrie 2015</i>
Project Evaluation <i>Evaluarea proiectului</i>	October 13÷19, 2015 <i>13÷19 octombrie 2015</i>
Selection and ranking <i>Selecție și clasament</i>	October 20÷22, 2015 <i>20÷22 octombrie 2015</i>
Displaying the Final Results <i>Afișarea rezultatelor finale</i>	October 23, 2015 <i>23 octombrie 2015</i>
RINNO Awards Ceremony – Constanta, Romania <i>Ceremonia de decernare a premiilor RINNO – Constanța, Romania</i>	October 30, 2015 <i>30 octombrie 2015</i>
RINNO Awards Ceremony – Craiova, Romania <i>Ceremonia de decernare a premiilor RINNO – Craiova, Romania</i>	November 6, 2015 <i>6 noiembrie 2015</i>

The projects registration period is open between September 29<sup>th</sup> and October 12<sup>th</sup> 2015. For more information please visit <http://www.research.ro/ro/articol/3705/premiile-rinno-proiecte-inovative-romania-bulgaria>.

Înregistrarea proiectelor se poate face în perioada 29 septembrie-12 octombrie 2015. Pentru mai multe informații vizitați <http://www.research.ro/ro/articol/3705/premiile-rinno-proiecte-inovative-romania-bulgaria>.

**THE 10<sup>TH</sup> ISTANBUL DERI FUARI LEATHER FAIR  
3-5 NOVEMBER 2015, BÜYÜKÇEKMECE, ISTANBUL**

**AL 10-LEA TÂRG DE PIELE ISTANBUL DERI FUARI  
3-5 NOIEMBRIE 2015, BÜYÜKÇEKMECE, ISTANBUL**

At the 10th Istanbul Leather Fair, which will be organized at Tüyap Fair Convention and Congress Center in Büyüçekmece, Istanbul between November 3-5, 2015, the latest design and technology innovations in the leather industry will be exhibited.

IDF provides the industry with the chance to establish new business connections with more than 15,000 visitors from more than 74 countries, as well as to closely follow the demands and expectations of the market and the latest trends and products.

As one of the most significant leather industry meetings worldwide, IDF is a marketing platform which is full of new business opportunities. Leather and fur clothing companies, manufacturers of apparel and raw hide, bags and suitcases, leather craft products and accessories, finishing and processing facilities, and suppliers of chemicals and clothing machines across Turkey will exhibit their latest products for professional buyers at the fair.

IDF will have a great impact on 2016-2017 trends and is the meeting point for leather and fur industry sector professionals from different countries. For more information please visit <http://istanbulderifuari.com>.

La al 10-lea târg de piele din Istanbul, care va fi organizat la Tüyap Fair Convention and Congress Center din Büyüçekmece, Istanbul, în perioada 3-5 noiembrie 2015, vor fi prezentate cele mai recente inovații tehnologice de proiectare din industria de pielărie.

IDF oferă industriei posibilitatea de a stabili noi relații de afaceri, cu peste 15.000 de vizitatori din peste 74 de țări, precum și de a urmări îndeaproape cerințele și așteptările pieței și cele mai recente tendințe și produse.

Fiind una dintre cele mai importante reuniuni din industria de pielărie la nivel mondial, IDF este o platformă de marketing plină de noi oportunități de afaceri. Producătorii de îmbrăcăminte din piele și blană, producătorii de confecții, genți și valize, produse artisanale și accesorii din piele, instalații de finisare și prelucrare și furnizorii de produse chimice și echipamente din Turcia își vor expune cele mai noi produse pentru cumpărătorii care vor vizita târgul.

IDF va avea un mare impact asupra tendințelor 2016-2017, reprezentând un punct de întâlnire al profesioniștilor din sectorul de pielărie și blană din diferite țări. Mai multe informații la <http://istanbulderifuari.com>.

**THE 16<sup>TH</sup> WORLD TEXTILE CONFERENCE "AUTEX 2016"  
8-10 JUNE 2016, LJUBLJANA, SLOVENIA**

**A 16-A CONFERINȚĂ MONDIALĂ ÎN DOMENIUL TEXTILELOR "AUTEX 2016"  
8-10 IUNIE 2016, LJUBLJANA, SLOVENIA**

The 16th World Textile Conference "AUTEX 2016", which will be held from 8th to 10th of June 2016 in Ljubljana, Slovenia will be organized by the University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and

A 16-a Conferință Mondială în domeniul Textilelor "AUTEX 2016", care va avea loc între 8 și 10 iunie 2016 la Ljubljana, Slovenia, va fi organizată de Universitatea din Ljubljana, Facultatea de Științe Naturale și

Engineering, Department of Textiles, Graphic Arts and Design.

This conference will cover issues on Textile and Fibre Science and Engineering and will represent a unique opportunity to bring together leading researchers, students and industry from around the world to share their knowledge and exchange scientific ideas.

The conference will coincide with the 60th anniversary of the Department of Textiles, Graphic Arts and Design of the Faculty of Natural Sciences and Engineering of the University of Ljubljana.

For more information about the conference please visit the official website: [www.autex2016.org](http://www.autex2016.org).

Inginerie, Departamentul de Textile, Arte Grafice și Design.

Această conferință va trata probleme legate de știința și ingineria textilelor și fibrelor și va reprezenta o ocazie unică de a reuni cercetători, studenți și reprezentanți ai industriei din întreaga lume, pentru a-și împărtăși cunoștințele și a face schimb de idei științifice.

Conferința va coincide cu aniversarea de 60 de ani a Departamentului de Textile, Arte Grafice și Design al Facultății de Științe Naturale și Inginerie din cadrul Universității din Ljubljana.

Pentru mai multe informații despre conferință vizitați site-ul oficial: [www.autex2016.org](http://www.autex2016.org).

**THE 19<sup>TH</sup> CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION OF SHOE INDUSTRY TECHNICIANS (UITIC)  
3-5 FEBRUARY 2016, CHENNAI, INDIA**

**AL 19-LEA CONGRES AL UNIUNII INTERNAȚIONALE A TEHNICIENILOR DIN INDUSTRIA DE ÎNCĂLȚĂMINTE (UITIC)  
3-5 FEBRUARIE 2016, CHENNAI, INDIA**



The Council for Leather Exports (CLE) India will organize the 19th Congress of the UITIC (International Union of Shoe Industry Technicians) during February 3rd-5th 2016 in Chennai-India. Brands, footwear manufacturers and experts will join together to discuss the Future of the Footwear Factory as well as innovations in the footwear Industry. This unique event will give to footwear manufacturers and experts around the world the opportunity to discuss the "Future Footwear Factory" through 5 topics:

- Manufacturing based on the needs of the consumers,
- Intelligent manufacturing/Digital-smart factory,
- Sustainability and regulatory trends impacting on factories,
- Advanced retail and supply chain,
- Attractive footwear factories and new way of management.

For more information, please visit <http://uitic-congress.cleindia.org>

Consiliul pentru Exportul Pielii (CLE) din India va organiza al 19-lea Congres al UITIC (Uniunea Internațională a Tehnicienilor din Industria de Încălțăminte) în perioada 3-5 februarie 2016 în Chennai, India. Mărci, producători de încălțăminte și experți se vor reuni pentru a discuta despre viitorul fabricilor de încălțăminte, precum și despre inovații în industria de încălțăminte. Acest eveniment unic va oferi producătorilor de încălțăminte și experților din întreaga lume oportunitatea de a discuta despre "Viitorul fabricilor de încălțăminte" în cadrul a 5 tematici:

- Producție bazată pe nevoile consumatorilor,
- Producție inteligentă / Fabrică digital-smart,
- Sustenabilitate și tendințele de reglementare cu impact asupra fabricilor,
- Retail și lanț de aprovizionare avansate,
- Fabrici de încălțăminte atractive și o nouă metodă de management.

Pentru mai multe informații, vă rugăm să vizitați <http://uitic-congress.cleindia.org>

**THE 29<sup>TH</sup> INTERNATIONAL KHWARIZMI AWARDS (KIA)  
FEBRUARY 2016, IRAN**

**A 29-A EDIȚIE A PREMIILOR INTERNAȚIONALE KHWARIZMI (KIA)  
FEBRUARIE 2016, IRAN**

Research Organization for Science and Technology of Iran is organizing the 29<sup>th</sup> edition of the International Khwarizmi Awards. The purpose of this cultural action is to recognize and appreciate the efforts/contributions of researchers, innovators and inventors around the world to developing different areas of science and technology.

Fields of Participation:

- Aerospace
- Civil Engineering
- Mechanics
- Agriculture, Natural Resources, Animal Sciences & Veterinary Medicine
- Electrical & Computer
- Mechatronics
- Basic Sciences
- Industry & Technology Management
- Medical Sciences
- Biotechnology, Environment & Basic Medical Sciences
- Information Technology
- Nanotechnology
- Chemical Technology
- Materials & Metallurgy

Deadline for submission of applications: 10 November 2015. More information: <http://khwarizmi.ir/kia>.

Organizația de Cercetare pentru Știință și Tehnologie din Iran organizează cea de a 29-a ediție a premiilor internaționale Khwarizmi. Scopul acestei acțiuni culturale este acela de a recunoaște și aprecia eforturile/contribuția cercetătorilor, inovatorilor și inventatorilor din întreaga lume la dezvoltarea diferitelor domenii ale științei și tehnologiei.

Domenii de participare:

- Industria aerospațială
- Inginerie civilă
- Mecanică
- Medicina agriculturii, resurselor naturale, zootehnie și medicină veterinară
- Electronice și calculatoare
- Mecatronică
- Științe de bază
- Management industrial și tehnologic
- Științe medicale
- Biotehnologie, mediu și științe medicale de bază
- Tehnologia informației
- Nanotehnologie
- Tehnologie chimică
- Materiale și metalurgie

Data limită de transmitere a aplicațiilor: 10 noiembrie 2015. Mai multe informații: <http://khwarizmi.ir/kia>.

**THE XI INTERNATIONAL CONFERENCE "LEATHER AND FUR IN THE XXI CENTURY:  
TECHNOLOGY, QUALITY, ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, EDUCATION"  
16-20 NOVEMBER 2015 ULAN-UDE, RUSSIA**

**A XI-A CONFERINȚĂ INTERNAȚIONALĂ "PIELE ȘI BLANĂ ÎN SECOLUL XXI:  
TEHNOLOGIE, CALITATE, MANAGEMENT DE MEDIU, EDUCAȚIE"  
16-20 NOIEMBRIE 2015, ULAN-UDE, RUSIA**

The XI International scientific-practical conference "Leather and Fur in the XXI Century: Technology, Quality, Environmental Management, Education" will be held in 16-20 November 2015 Ulan-Ude, Russia by the Department "Leather and Fur

Cea de-a XI-a Conferință Internațională științifico-practică "Pielea și blana în secolul XXI: tehnologie, calitate, management de mediu, educație" va avea loc în perioada 16-20 noiembrie 2015 Ulan-Ude, Rusia, organizată de către Departamentul de Tehnologie a

Technology. Water Resources and Commodity Research" of the East-Siberia State University of Technology and Management.

The official conference languages are Russian and English. The number of papers is not limited and conference papers will be published in the Proceeding Book. The deadline for sending scientific papers is 1 November 2015. More detailed information: [www.esstu.ru](http://www.esstu.ru)

Pielii și Blăni. Cercetări privind Resursele de Apă și Bunurile de Consum din cadrul Universității de Tehnologie și Management din Siberia de Est.

Limbile oficiale ale conferinței sunt rusă și engleză. Numărul de lucrări nu este limitat, iar lucrările vor fi publicate în volumul conferinței. Termenul limită pentru trimiterea lucrărilor științifice este 1 noiembrie 2015. Mai multe detalii: [www.esstu.ru](http://www.esstu.ru)

**FORUMUL INTERNAȚIONAL PENTRU DEZVOLTAREA INOVAȚIONALĂ "OPEN INNOVATION 2015"**  
**28 OCTOMBRIE – 1 NOIEMBRIE 2015, MOSCOVA**

**OPEN INNOVATIONS FORUM AND TECHNOLOGY SHOW**  
**28 OCTOBER – 1 NOVEMBER 2015, MOSCOW**

The thematic is "Humanity at the heart of technological revolution", focusing on aspects of human life in the following areas: environment, education, health and entertainment.

The event is addressed to companies and businesses interested in sustainable development of cooperation in scientific innovation.

Participants may register at:  
<http://www.forinnovations.ru/>

Tematica abordată este "Umanitatea în centrul revoluției tehnologice", concentrându-se pe aspecte ale vieții umane din următoarele domenii: mediu, educație, sănătate și divertisment.

Manifestarea se adresează companiilor și întreprinderilor interesate de dezvoltarea durabilă a cooperării în domeniul inovării științifice.

Înregistrarea participanților se face la adresa:  
<http://www.forinnovations.ru/>

## INFORMAȚII UTILE

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

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

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

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

#### METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS *METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE*

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

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

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

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

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

**ELECTROCHEMICAL METHODS**  
**METODE ELECTROCHIMICE**

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

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

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

**VOLUMETRIC METHODS**  
**METODE VOLUMETRICE**

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

**GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY**  
**CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ȘI GAZOASA**

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

**SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS**  
**METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)**

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

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

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

Determining acid ions and organic substances in water: determining nitrites, azotates, total cyanides, acid ion surface agents, non-ionic surface agents, phenyl index, fluorine, phosphates, sulphates, sulphides  
*Determinarea ionilor acizi și a substantelor organice din apa: determinarea nitritilor, azotatilor, cianurile totale, agenți de suprafața ioni acizi, agenți de suprafața neionici, indicele de fenil, fluor, fosfați, sulfati; sulfuri*  
Determining basic ions and organic substances in water: arsenic, aluminum, chrome VI, mercury, ammonium  
*Determinarea ionilor bazici și 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, fețe de încălțăminte de cauciuc*  
Identifying elastomers in rubber blends – Vulcanized and unvulcanized rubber blends, Rubber soles and shoe uppers  
*Identificarea elastomerilor din amestecurile de cauciuc – Amestecuri de cauciuc vulcanizate și nevulcanizate, tălpi și fețe de încălțăminte din cauciuc*



**LEATHER TESTS**
**ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE**

Determining water absorption under static conditions – Finished leathers  
*Determinarea absorbției de apă în condiții statice – Piele finite*

Determining apparent density – Finished leathers  
*Determinarea densității aparente – Piele finite*

Determining bend resistance of upper and cracking index – Finished leathers  
*Determinarea rezistenței la îndoire a feței și a indicelui de crăpare – Piele finite*

Bend test – Finished leathers  
*Încercarea la îndoire – Piele finite*

Contraction index – Leathers and furs to be processed and finished leathers and furs  
*Indice de contracție – Piele și blănuri în curs de prelucrare și piele și blănuri finite*

Dye resistance to sweat – Finished leathers  
*Rezistența vopsirii la transpirație – Piele finite*

Determining softness – Finished leathers  
*Determinarea moliciunii – Piele finite*

Water absorption and desorption - Footwear. Insoles, insole covers  
*Absorbția și desorbția apei – Încălțăminte, branțuri, acoperișuri de branț*

Tensile strength – Synthetic leathers  
*Rezistența la tracțiune – Piele sintetice*

Tear resistance – Finished leathers  
*Rezistența la sfâșiere – Piele finite*

Wool pulling resistance – Finished leathers with fur  
*Rezistența la smulgere a lânii – Piele finite cu blană*

**RUBBER TESTS**
**ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC**

Determining elasticity – hard rubber  
*Determinarea elasticității – cauciuc vulcanizat*

Determining tear resistance – hard rubber  
*Determinarea rezistenței la sfâșiere – cauciuc vulcanizat*

Residual deformation from compression – hard or thermoplastic rubber; cellular polymeric materials  
*Deformarea remanentă la compresie – cauciuc vulcanizat sau termoplastic; materiale polimerice celulare*

Compression resistance – Flexible cellular materials  
*Rezistența la compresie – materiale celulare flexibile*

Linear contraction - Flexible cellular materials  
*Contrația liniară – materiale celulare flexibile*

Determining adherence to textiles – Hard rubber  
*Determinarea aderenței la textile – cauciuc vulcanizat*

Determining repeated bending resistance (De Mattia) – hard or thermoplastic rubber  
*Determinarea rezistenței la flexiuni repetate (De Mattia) – cauciuc vulcanizat sau termoplastic*

Determining accelerated ageing resistance – hard or thermoplastic rubber  
*Determinarea rezistenței la îmbătrânire accelerată – cauciuc vulcanizat sau termoplastic*

Low temperature bend testing – hard or thermoplastic rubber  
*Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – cauciuc vulcanizat sau termoplastic*

Low temperature bend testing – plastic materials  
*Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – materiale plastice*

Determining mass – covered textile bases  
*Determinarea masei – suporturi textile acoperite*

Determining adherence of covering layer – covered textile bases  
*Determinarea aderenței stratului de acoperire – suporturi textile acoperite*

Determining repeated bending resistance – covered textile bases  
*Determinarea rezistenței la flexiuni repetate – suporturi textile acoperite*



## INSTRUCTIONS TO AUTHORS

### Presentation of papers

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

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

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

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

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

**Keywords.** Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

**Acknowledgements.** Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

**Citation of journal articles:** all authors' names (surname, name initials), *abbreviated journal title*, article title, **year**, volume number, issue number, full page reference. Ex: Helissey, P., Giorgi-Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425. In case the reference is not cited in original, the author(s) should also list the original paper that has been consulted.

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

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

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

**Dr. Viorica DESELNICU, Editor-in-chief**

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

## INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI

### Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Mulțumiri.** Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Dr. Viorica DESELNICU Editor șef**

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

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



# INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

