REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

March / Martie 2011
Volume / Volumul 11
Issue / Ediţia 1

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

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

AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

COPYRIGHT

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

ABSTRACTING AND INDEXING

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

SUBSCRIPTIONS

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

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

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

SCOP ŞI OBIECTIVE

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

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

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

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

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INDEXARE

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

ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

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

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

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

e-mail: jlfjournal@gmail.com

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

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

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

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

EDITORIAL ADVISORY BOARD

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

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

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

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

Prof. John SWIGER
Our Lady of the Lake University,
San Antonio, Texas, USA
411 SW 24th Street, San Antonio, TX 78207
Tel.: 210-434-6711 (local); Fax: 210-431-4036
e-mail: jaswiger@lake.ollusa.edu
http://www.ollusa.edu/

Prof. Dr. Margareta FLORESCU
The Bucharest Academy of Economic Studies
6 Piata Romana, 010374, Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 319 1900; + 40 21 319 1901
Fax: +40 21 319 1899
e-mail: icefaceus@yahoo.com

Lecturer Dr. Zenovia MOLDOVAN
University of Bucharest
90-92 Şos. Panduri, 050663, sector 5,
Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 4103178/125
e-mail: z_moldovan@yahoo.com

Prof. Dr. Wuyong CHEN
National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture,
Sichuan University, Chengdu 610065,
Sichuan, P. R. China
Tel: +86-(0)28-85404462; +86-28-85405840
Fax: +86-28-85405237
e-mail: wuyong.chen@163.com

Prof. Dr. Aurelia MEGHEA
University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel.: +40 021 212 99 52
e-mail: a_meghea@chim.upb.ro

Lecturer Dr. Sergiu Stelian MAIER
"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iasi, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: smaier@ch.tuiasi.ro

Eng. Mariana VOICU
Ministry of Economy, Trade and Business Environment
152 Calea Victoriei, sector 1, 010096,
Bucharest, Romania
Tel. +4021/2025158; Fax: +4021/2025159
e-mail: Mariana_Voicu@minind.ro

Dipl. Eng. Dorel ACSINTE
S.C PIELOREX S.A. - Director
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018
e-mail: pielorexsa@yahoo.com
Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR – President
93 Ion Minulescu Str., sector 3, 031215, Bucharest, Romania
Tel./Fax: +4021.323.52.80
e-mail: appb.ro@gmail.com

Dana GURAU
INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute
93, Ion Minulescu st., sector 3, 021315,
Bucharest, Romania
Tel./Fax: +40 021 323 5280
e-mail: icpi@icpi.ro

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Kavati PHEBE AARON **Bangaru CHANDRASEKARAN**	Performance of needles on sewability of garment leathers	Performanța acelor asupra capacității de coasere a pieilor pentru confecții	Performance des aiguilles sur la capacité de couture des cuirs pour les vêtements	**3**
Madalina Georgiana ALBU **Irina TITORENCU** **Ciprian CHELARU**	The stability of some collagen hydrogels	Stabilitatea unor hidrogeluri de colagen	La stabilité de quelques hydrogels de collagène	**11**
Tudorel BALAU MINDRU **Viorica DESELNICU** **Olga NICULESCU** **Melinda PRUNEANU**	New antifelting-antistatic treatments of keratinous substrates	Noi tratamente de antiîmpâslire-antistatizare a suporturilor keratinice	Des nouveaux traitements anti-feutrage et antistatiques des substrats kératiniques	**21**
Ioannis IOANNIDIS	Biodegradable materials – some untold tales of fiction and consumer high expectations!	Materialele biodegradabile – aspecte nerealiste şi aşteptările mari ale consumatorilor!	Les matériaux biodégradables – quelques histoires de fiction et les hautes exigences des consommateurs!	**33**
Elena MANAILA **Maria Daniela STELESCU** **Gabriela CRACIUN**	Characteristics of natural rubber blends vulcanized with electron beam and microwave	Caracteristicile unor amestecuri de cauciuc natural vulcanizate cu electroni accelerați şi microunde	Les caractéristiques des mélanges de caoutchouc naturel vulcanisés par faisceau d'electrons et micro-ondes	**43**
Demetra SIMION **Olga NICULESCU** **Carmen GAIDAU** **Marius SIMION** **Georgeta POPESCU** **Ciprian CHELARU**	The influence of surfactants on separation processes involving membranes	Influența agenților tensioactivi asupra proceselor de separare cu membrane	L'influence des agents tensioactifs sur les processus de séparation à l'aide des membranes	**53**
	European Research Area	Spațiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	**61**
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	**68**
	Editorial news	Apariții editoriale	Nouvelles éditoriales	**70**
	Patents	Brevete de invenție	Brevets d'invention	**71**
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	**72**

PERFORMANCE OF NEEDLES ON SEWABILITY OF GARMENT LEATHERS

PERFORMANȚA ACELOR ASUPRA CAPACITĂȚII DE COASERE A PIEILOR PENTRU CONFECȚII

Kavati PHEBE AARON*, Bangaru CHANDRASEKARAN

Central Leather Research Institute, Chennai, India

PERFORMANCE OF NEEDLES ON SEWABILITY OF GARMENT LEATHERS

ABSTRACT. The present study provides scientific knowledge related to the strength and other performance factors of the types of needle points. The combination of material, needle point and thread is what produces a good seam. Garment leathers (goat leathers) were subjected to strength tests using Universal testing machine. Results obtained clearly indicate that diameter, size of needles and type of needle points play crucial role in the strength of leathers subjected to stitching.

KEY WORDS: sewing needle, needle size, needle point, goat nappa, breaking strength.

PERFORMANȚA ACELOR ASUPRA CAPACITĂȚII DE COASERE A PIEILOR PENTRU CONFECȚII

REZUMAT. Acest studiu oferă noi cunoştinţe ştiinţifice privind rezistenţa şi alţi factori de performanţă a tipurilor de vârfuri de ace. Combinaţia dintre material, vârf de ac şi ață este cea care produce o cusătură optimă. Pieile pentru confecţii (piei de capră) au fost supuse unor teste de rezistenţă utilizând o maşină de testare universală. Rezultatele obţinute arată clar că diametrul, mărimea acelor şi tipurile de vârf de ac joacă un rol decisiv în rezistenţa pieilor supuse la coasere.

CUVINTE CHEIE: ac de cusut, mărimea acului, vârful acului, piele nappa de capră, rezistenţa la rupere.

PERFORMANCE DES AIGUILLES SUR LA CAPACITÉ DE COUTURE DES CUIRS POUR LES VÊTEMENTS

RÉSUMÉ. La présente étude fournit des connaissances scientifiques relatives à la résistance et aux autres facteurs de performance des types de pointes de l'aiguille. C'est la combinaison de matériel, pointe de l'aiguille et fil qui produit une bonne couture. Les cuirs pour les vêtements (cuirs de chèvre) ont été soumis à des essais de résistance à l'aide de la machine d'essai universelle. Les résultats obtenus indiquent clairement que le diamètre, la taille des aiguilles et le type de points de l'aiguille jouent un rôle crucial dans la résistance de cuirs soumis à la couture.

MOTS CLÉS: aiguille à coudre, taille de l'aiguille, pointe de l'aiguille, cuir nappa de chèvre, résistance à la rupture.

INTRODUCTION

Fabric quality alone does not fulfill all the criteria for production of high quality garments. The conversion of a two-dimensional fabric into a three-dimensional one involves many other interactions such as selection of a suitable sewing needle and thread, ease of conversion of fabric to garment and actual performance of a sewn fabric during wear of the garment [1].

Sewing needle is one of the basic elements that directly contribute to seam formation. The sewing needle plays a very important role in making finished articles attractive and durable. Selection of a sewing needle is one of the most important parameters for ensuring an effective and fault free sewing process [2]. Poor needle selection may mar the appearance,

INTRODUCERE

Calitatea materialului nu este suficientă pentru a îndeplini toate criteriile pentru fabricarea confecţiilor de calitate superioară. Conversia unui material bidimensional într-unul tridimensional implică multe alte interacţiuni, cum ar fi alegerea unui ac şi a unei aţe adecvate, uşurinţa transformării materialului în confecţie şi performanţa efectivă a unui material cusut în timpul purtării confecţiei [1].

Acul de cusut este unul dintre elementele de bază care contribuie direct la formarea cusăturii. Acul de cusut joacă un rol foarte important în realizarea unor articole finite agreabile şi durabile. Alegerea unui ac de cusut reprezintă unul din cei mai importanţi parametri care asigură un proces de coasere eficient şi fără defecte [2]. Alegerea unui ac

** Correspondence to: Kavati PHEBE AARON, Central Leather Research Institute, Adyar, Chennai, 600020, Tamil Nadu, India, email: kphebejohn@yahoo.co.in*

seams durability and productivity of the stitching process. It may also damage fabric and thread as well.

Garment producers strive for a simple and effective selection of a suitable sewing needle. The last 100 years, however, have seen an ever greater complexity of materials to be sewn and demand for threads and needles needed to cope with them [3]. This task requires a good knowledge of basic characteristics of a sewing needle, i.e. needle type, point shape and needle fineness. During the formation of stitch, sewing thread moves through the sewing needle eye. It is the needle thread that plays a critical role in the formation of stitch as this forms the loop which is interlaced by the bobbin thread and again, it is the needle thread that pulls the interlaced threads back into the centre of the substrate.

Quality of the stitch not only depends on the thread, but also on sewing needles to a greater extent. Each sewing needle has two notations. The first notation is used to describe the needle system. Fineness of the needle is marked with the second notation. Additional notation describes point shape of the needle.

The main features of a sewing machine needle are:

- To produce a hole in the material for the thread to pass through, and to do so without causing any damage to the material;
- To carry the needle thread through the material and there form a loop which can be picked up by the lock on the bobbin case in a lock stitch machine.

Damage of the structure of the fabric occurs when the fabric is penetrated by the needle. The needle can penetrate at any point in the fabric. The structure of the fabric can be deformed beyond its elastic limit or can literally be destroyed. The choice of the right needle is fundamental to ensure assembly quality [4]. A trouble-free needle penetration

nepotrivit poate strica aspectul, durabilitatea cusăturilor şi productivitatea procesului de coasere. De asemenea, poate deteriora materialul şi ața.

Confecționerii tind către o alegere simplă şi eficientă a unui ac de cusut adecvat. Cu toate acestea, în ultimii 100 de ani, au apărut materiale de o complexitate şi mai mare în ceea ce priveşte coaserea şi, implicit, cererea de ațe şi de ace necesare pentru a le face față [3]. Această sarcină necesită o bună cunoaştere a caracteristicilor de bază ale unui ac de cusut, cum ar fi tipul de ac, forma vârfului şi finețea acului. În timpul formării cusăturii, ața trece prin urechea acului. Ața este cea care joacă un rol decisiv în formarea cusăturii, deoarece aceasta formează bucla intercalată de ața din bobină, fiind şi cea care trage firele de ață intercalate înapoi în mijlocul substratului.

Calitatea cusăturii nu depinde numai de ață, ci în mare măsură şi de ace. Fiecare ac are două însemne. Primul însemn se utilizează pentru a descrie sistemul de ace. Finețea acului este marcată prin cel de-al doilea însemn.

Un însemn suplimentar descrie forma vârfului de ac.

Principalele caracteristici ale unui ac pentru maşina de cusut sunt:

- Să producă un orificiu în material prin care să treacă ața, în aşa fel încât să nu deterioreze materialul în niciun fel.
- Să treacă ața prin material formând o buclă care să poată fi apucată de cârligul suveicii de la maşina de cusut.

Când acul străpunge materialul are loc deteriorarea structurii acestuia. Acul poate străpunge materialul în orice loc. Structura materialului se poate deforma dincolo de limita sa de elasticitate sau se poate distruge. Alegerea acului adecvat este fundamentală pentru asigurarea calității ansamblului [4]. O străpungere a acului fără probleme depinde nu numai

depends not only on needle selection, but also on fabric properties [5]. The fabric should withstand the needle penetration without any damage to the fabric. It should be able to accommodate the needle and thread in its structure without distortion and should be able to recover from needle penetration without affecting seam appearance. The penetration force of a sewing needle is a quantitative measure of the damage which appears in the garment as a result of sewing process [6]. The three parameters to distinguish needles are:

- Needle system – a set of dimensional and geometrical parameters that define a needle to be used with a specific type of machine;
- Needle size – diameter of the needle shaft is expressed in metric system;
- Needle point – shape and finishing of the needle point adapted to each type of material.

A needle with a perfect undamaged point can cause damage to materials because the point is of an unsuitable shape for the particular material. Cutting point needles have sharp tips but they are available with a wide variety of cross sectional shapes in their points. When sewing leather, a cutting point needle will modify the set of stitching, and therefore the appearance of seam. Needles with cutting points penetrate more easily and cause less needle temperature. The choice of a cutting point depends on the material to be sewn and very much on desired seam appearance and gives a highly sophisticated stitching.

Needle thickness is an important parameter and should correspond to thickness, respectively surface mass of the sewing material and sewing thread. Good adjustment of the above sewing parameters is essential for good seam quality [7, 8].

Needle size has a decisive role on the appearance of material damage. It mainly depends upon the thread used because the needle eye and the long grooves dimension have to match with the

de alegerea acului, ci şi de proprietățile materialelor [5]. Materialul trebuie să reziste străpungerii acului fără niciun fel de deteriorare. Trebuie să fie capabil să permită pătrunderea acului şi a aței în structura sa fără a se deforma şi trebuie să aibă capacitatea de a-şi recăpăta forma în urma străpungerii acului fără a afecta aspectul cusăturii. Forța de străpungere a unui ac este o măsură cantitativă a deteriorării care apare în confecție în urma procesului de coasere [6]. Cei trei parametri prin care se disting acele sunt:

- Sistemul de ace – un set de parametri dimensionali şi geometrici care definesc acul care va fi utilizat la un anumit tip de maşină;
- Mărimea acului – diametrul acului exprimat în sistem metric;
- Vârful acului – forma şi finisajul vârfului acului adaptate la fiecare tip de material.

Un ac cu vârful perfect, nedeteriorat, poate provoca stricăciuni materialelor deoarece vârful nu are o formă adecvată pentru materialul respectiv. Acele cu vârfuri de tăiere sunt ascuțite dar sunt disponibile într-o varietate largă de forme ale secțiunii transversale ale vârfului. La coaserea pielii, un ac cu vârf de tăiere va modifica poziția împunsăturii şi, prin urmare, aspectul cusăturii. Acele cu vârfuri de tăiere pătrund mai uşor şi nu determină temperaturi prea mari ale acului. Alegerea unui vârf de tăiere depinde de materialul de cusut şi mai ales de aspectul dorit al cusăturii, oferind o cusătură foarte sofisticată.

Grosimea acului este un parametru important şi trebuie să corespundă grosimii, respectiv greutății de suprafață a materialului de cusut şi a aței. O bună ajustare a parametrilor de coasere de mai sus este esențială pentru o calitate superioară a cusăturii [7, 8].

Mărimea acului are un rol decisiv în aspectul deteriorării materialului. Depinde în principal de ața utilizată deoarece dimensiunile urechii acului şi ale scobiturilor alungite trebuie să se potrivească aței. Un

thread. An oversized needle can cause bursting of threads or tension around the stitch area which results in too large holes.

EXPERIMENTAL

Materials

Leathers: Goat nappa leathers of thickness 0.7 mm to 0.8 mm were chosen for investigation.

Needles: Needles of varying points and sizes were selected for making holes on the samples.

Methods

Holes were made at the centre of the sample using 1245 Pfaff flat bed single needle lock stitch sewing machine with a hole density of 3 holes per cm using various types of needle points and sizes. The breaking strength and elongation at break of garment leather samples (with and without holes) were determined as per IS 5914 [9] test method on Instron Tensile tester.

The specimen sample is stretched by a tensile machine in a direction perpendicular to holes until failure occurs, from which breaking strength and elongation at break was calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

The strength of the leather which needs to be considered is its strength after it is weakened by a row of needle holes. It depends upon a number of factors including the number of holes per cm, size and type of the needle and type of the leather [10].

The fabric in the present study is goat garment leather. As per the official test procedures of leather, the goat leathers have been tested for the strength both along the back bone of the skin and perpendicular to the backbone of the skin. The

ac prea mare poate duce la ruperea firelor de ață sau la tensiune în jurul cusăturii, ceea ce are ca rezultat orificii prea mari.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Piei: Piei nappa de capră cu grosimea de 0,7-0,8 mm au fost alese pentru investigație.

Ace: Ace cu vârfuri şi dimensiuni variate au fost selectate pentru a face orificii pe probe.

Metode

Orificiile au fost realizate în centrul probei utilizând maşina de cusut plană 1245 Pfaff cu un singur ac, cu o densitate de 3 orificii per cm utilizând diverse tipuri de vârfuri şi mărimi de ac. Rezistența la rupere şi alungirea la rupere a probelor de piele pentru confecții (cu şi fără orificii) au fost determinate conform metodei de testare IS 5914 [9] cu un aparat Instron Tensile Tester.

Specimenul este supus întinderii prin intermediul unui aparat de testare a rezistenței la rupere în direcția perpendiculară pe orificii până când se rupe, calculându-se apoi rezistența la rupere şi alungirea la rupere.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Rezistența pielii analizate reprezintă rezistența acesteia după ce a fost slăbită cu un rând de orificii. Aceasta depinde de un număr de factori, printre care numărul de orificii per cm, mărimea şi tipul de ac, precum şi tipul de piele [10].

Materialul utilizat în acest studiu este pielea de capră pentru confecții. Conform procedurilor oficiale de testare a pielii, pieile de capră au fost testate privind rezistența atât de-a lungul şirei spinării pielii,

strength of leather depends on the compactness of structure and on the orientation of the fibrous matter [11]. When holes are made on the leather, depending on the size of the tip of the needle, many fibres are ruptured, cut or displaced thereby decreasing the density and compactness of the structure. This would reduce the strength. This is the reason why control samples (with no holes) have higher strength than test samples.

The damage of the material takes place when the needle penetrates into the fibres. For stitching leather and similar materials, a thin needle is often chosen to keep stitch holes as small as possible. On the other hand, a thick sewing thread should be used to guarantee sufficient seam strength. Such a combination very often leads to thread breakage, because the cross section of the thread is larger than that of the needle groove. Thus the thread does not fit into the groove, it is squeezed between needle and fabric just above the eye and breaks when the needle pierces through the material.

cât şi perpendicular pe şira spinării. Rezistența pielii depinde de compactitatea structurii şi de orientarea materiei fibroase [11]. Atunci când se produc orificiile pe piele, în funcție de mărimea vârfului de ac, multe fibre sunt rupte, tăiate sau deplasate, prin aceasta reducând densitatea şi compactitatea structurii. Acest lucru reduce rezistența. De aceea, probele martor (fără orificii) au o rezistență mai mare decât probele de încercat.

Deteriorarea materialului are loc când acul pătrunde în fibre. La coaserea pielii şi a materialelor asemănătoare, se alege deseori un ac subțire pentru a da orificii cât mai mici. Pe de altă parte, trebuie să se utilizeze o ață groasă pentru a garanta rezistența cusăturii. Deseori, o astfel de combinație duce la ruperea ației, deoarece secțiunea transversală a ației este mai mare decât cea a scobiturii acului. Astfel, ața nu încape în scobitură, ci este presată între ac şi material chiar deasupra urechii acului şi se rupe atunci când acul străpunge materialul.

Table 1: Study on goat garment leathers
Tabelul 1: Studiu asupra pieilor de capră pentru confecții

Needle types *Tipuri de ace*	Max. breaking force (N) of leather *Forța maximă de rupere (N) a pielii*	
	Parallel to the back bone *Paralel cu șira spinării*	Perpendicular to the back bone *Perpendicular pe șira spinării*
P90	179.4 ± 30	139.8 ± 11
P100	172.7 ± 28	138.2 ± 11
SD90	124.5 ± 16	148.7 ± 27
SD100	118.1 ± 24	159.3 ± 21
SD110	116.8 ± 10	121.5 ± 19
S100	138.4 ± 5.0	148.8 ± 19
S110	133.1 ± 29	144.4 ± 26
LR90	182.1 ± 19	158.2 ± 32
LR100	153.1 ± 14	146.4 ± 29
LR110	130.9 ± 23	133.0 ± 20
R90	179.5 ± 12	151.8 ± 22
R100	169.2 ± 15	210.1 ± 15
R110	102.6 ± 19	102.4 ± 19
VR90	123.3 ± 12	143.0 ± 17
VR100	119.2 ± 22	119.3 ± 17
Leather control *Piele martor*	192.2 ± 14	196.5 ± 23

The amount of weakening depends on the shape of the needle point. The results from Table 1 clearly show that the highest strength is achieved with LR 90 point both in the parallel and perpendicular directions to the backbone. This point has superior piercing power for an unyielding material such as leather. It makes a clean large hole as it enters the material and cuts the leather at an angle of 45° to the direction of seam. This cutting point has a lens shaped cross section and resulted in a decorative seam inclined slightly towards the left. The second highest strength occurs with R90 point in both directions. This needle with a normal round point is found to be the second best for sewing of goat leathers. This is because these needles do not cut the material but rather displace it during the sewing process. The material is gently pushed aside when the needle enters and resumes its former position when the needle leaves. Further the correct selection of sewing machine needle to suit the thread and fabric being sewn results in more satisfactory stitching. Further the amount of weakening is directly proportional to the number of holes per cm as shown in Figure 1.

Gradul de slăbire depinde de forma vârfului de ac. Rezultatele din Tabelul 1 arată clar că cea mai mare rezistență se obține cu vârful LR 90 atât în direcția paralelă, cât şi în cea perpendiculară pe şira spinării. Acest vârf are o putere de străpungere superioară pentru un material care nu cedează uşor, aşa cum este pielea. Produce un orificiu mare şi neted pe măsură ce pătrunde în material şi taie pielea la un unghi de 45° față de direcția cusăturii. Acest vârf de tăiere are o secțiune transversală în formă de lentilă şi are ca rezultat o cusătură decorativă înclinată uşor spre stânga. A doua rezistență ca mărime se obține cu vârful R90 în ambele direcții. Se constată că acest ac cu vârf rotund normal se află pe locul doi la coaserea pieilor de capră. Acest lucru se datorează faptului că aceste ace nu taie materialul, ci mai degrabă îl deplasează în timpul procesului de coasere. Materialul este uşor împins când pătrunde acul şi îşi reia poziția anterioară când se îndepărtează acul. În plus, alegerea corectă a acului pentru maşina de cusut adecvat ației şi materialului de cusut are ca rezultat o cusătură mai bună. Gradul de slăbire este direct proporțional cu numărul de orificii per cm, după cum este prezentat în Figura 1.

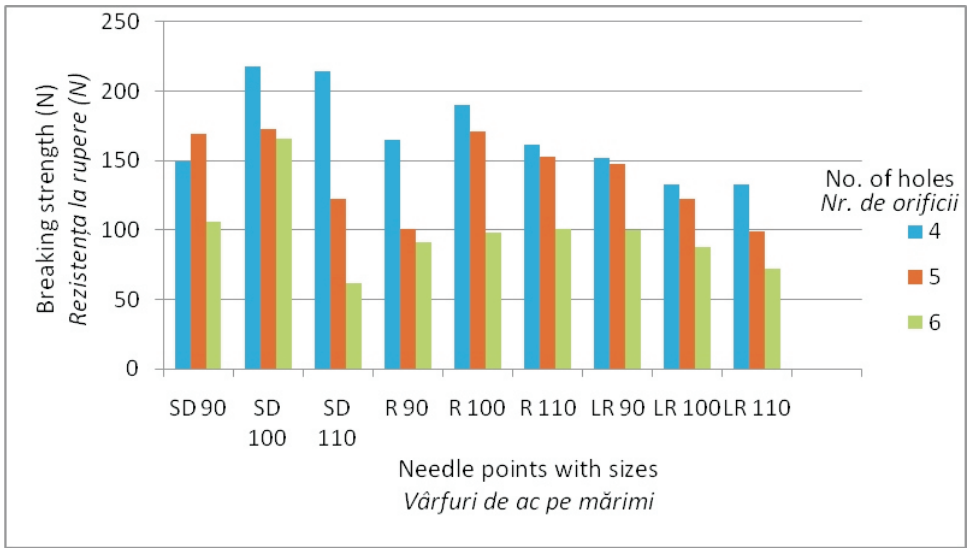


Figure 1. Breaking strength of goat leather caused by increase in number of needle holes per cm
Figura 1. Rezistența la rupere a pielii de capră generată de creşterea numărului de străpungeri per cm

In other words, a large number of holes per cm has produced a slightly increased weakening. This is because too many holes on the material will cause damage by cutting the fibres enough to weaken it.

CONCLUSIONS

- Smaller diameter needles produce considerably less damage than the larger ones.
- The highest strength is achieved with LR 90 point followed by R90 point both in the parallel and perpendicular directions to the backbone.
- Increase in the number of holes per cm causes an increase in the amount of weakening.

Cu alte cuvinte, un număr mare de străpungeri per cm a generat o slăbire uşor crescută. Aceasta se datorează numărului prea mare de orificii din material care provoacă deteriorări prin tăierea fibrelor suficient pentru a slăbi materialul.

CONCLUZII

- Acele cu diametre mai mici cauzează mai puține stricăciuni decât cele cu diametre mai mari.
- Cea mai mare rezistență se obține cu vârful LR 90 urmat de vârful R90 atât în direcțiile paralele, cât şi în cele perpendiculare pe şira spinării.
- Creşterea numărului de orificii per cm duce la o creştere a slăbirii.

REFERENCES

1. Behera, B.K., Chand, S., Singh, T.G., Rathee, P., "Sewability of Denim", *Int. J. Cloth. Sci. Tech.*, **1997**, 9, 2, 128-140.
2. Stjepanovic, Z., Strah, H., "Selection of Suitable Sewing Needle Using Machine Learning Techniques", *Int. J. Cloth. Sci. Tech.*, **1998**, 10, 3/4, 209-218.
3. *** "Needles and seams", *World Footwear*, Sep/Oct **2006**, 39-41.
4. Gribaa, S., Amar, S.B., Dogui, A., "Influence of Sewing Parameters upon Tensile Behavior of Textile Assembly", *Int. J. Cloth. Sci. Tech.*, **2006**, 18, 4, 235-246.
5. Overview of Sewing Related Topics, Chapter II.
6. Golith, K., Lojen, D., "The Relation between the Viscoelastic Properties of the Thread and Sewing Needle Penetration Force", Proceedings of the 78th World Conference of the Textile Institute in Association with 5th Textile Symposium of Seve and Sepve, Greece, **1997**, 133-147.
7. "Needles for Avoiding Specific Sewing Problems", www.schmetz.com.
8. Brother Europe Products Index, "Industrial Sewing Machines", www.brother.com.
9. IS 5914 Test Method.
10. Maddams, "Upper Threads and Closing Seams", *SATRA Bull.*, **1974**, 16, 10, 121-123.
11. Venkateswara Rao, D.L., Vaidyanathan, A., Venkatappaiah, B., *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1985**, 69, 6.

THE STABILITY OF SOME COLLAGEN HYDROGELS

STABILITATEA UNOR HIDROGELURI DE COLAGEN

Madalina Georgiana ALBU[1*], Irina TITORENCU[2,3], Ciprian CHELARU[1]

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

[2] "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania, email: firina@yahoo.com

[3] "Nicolae Simionescu" Institute of Cellular Biology and Pathology, Bucharest, Romania, email: firina@yahoo.com

THE STABILITY OF SOME COLLAGEN HYDROGELS

ABSTRACT. Hydrogel dressings are cross-linked polymer gels that are often shaped into sheets to provide and maintain a moist environment on site of wound application. Biological hydrogels are widely used as cell-culture substrates because of their resemblance to the natural extracellular matrix and complex signaling which facilitate the adhesion and growth of cells. In this study the collagen gels were cross-linked with glutaraldehyde in order to obtain a stable structure without any cytotoxic effects. The obtained hydrogels were characterized by thermal analysis, FT-IR spectroscopy, as well as enzymatic degradation and their biocompatibility with endothelial cells was monitored by optic and fluorescence microscopy. The hydrogels cross-linked with 0.4-1.0% did not show any cytotoxic effect in contact with endothelial cells. The hydrogel with 1.2% collagen and 0.8% GA is the most stable and could be a basic promising biomaterial for tissue engineering and drug delivery systems.

KEY WORDS: hydrogels, collagen, biodegradation, endothelial cells.

STABILITATEA UNOR HIDROGELURI DE COLAGEN

REZUMAT. Pansamentele sub formă de hidrogel au la bază geluri polimerice reticulate care se prezintă de cele mai multe ori sub formă de folii tridimensionale, pentru a oferi şi menține un mediu umed pe rănile pe care sunt aplicate. Hidrogelurile biologice sunt utilizate pe scară largă ca substraturi pentru culturi de celule datorită asemănării lor cu matricea extracelulară naturală şi semnalului complex care facilitează adeziunea şi creşterea celulelor. În acest studiu, gelurile de colagen au fost reticulate cu glutaraldehidă în scopul de a obține hidrogeluri – structuri stabile, fără efecte citotoxice. Hidrogelurile obținute au fost caracterizate prin analiză termică, spectroscopie FT-IR, degradare enzimatică monitorizându-se biocompatibilitatea lor cu celule endoteliale prin microscopie optică şi fluorescență. Hidrogelurile reticulate cu 0,4-1,0% glutaraldehidă nu au prezentat niciun efect citotoxic în contact cu celulele endoteliale. Hidrogelul cu 1,2% colagen şi 0,8% glutaraldehidă este cel mai stabil şi ar putea fi un biomaterial de bază promițător pentru ingineria tisulară şi pentru sistemele de cedare a medicamentelor.

CUVINTE CHEIE: hidrogeluri, colagen, biodegradare, celule endoteliale.

LA STABILITÉ DE QUELQUES HYDROGELS DE COLLAGÈNE

RÉSUMÉ. Les pansements à hydrogel sont basées sur des gels de polymère réticulés qui se trouve souvent sous la forme des feuilles tridimensionnelles, pour fournir et maintenir un milieu humide sur les blessures où ils sont appliqués. Les hydrogels biologiques sont largement utilisés comme substrats pour les cultures cellulaires en raison de leur similitude avec la matrice extracellulaire naturelle et le signal complexe qui facilite l'adhérence et la croissance des cellules. Dans cette étude, des gels de collagène ont été réticulés avec du glutaraldéhyde en vue d'obtenir d'hydrogels – des structures stable sans effets cytotoxiques. Les hydrogels obtenus ont été caractérisés par analyse thermique, spectroscopie FT-IR, dégradation enzymatique est en surveillant leur biocompatibilité avec les cellules endothéliales par la microscopie optique et la fluorescence. Les hydrogels réticulés avec 0,4 à 1,0% glutaraldéhyde n'ont montré aucun effet cytotoxique en contact avec les cellules endothéliales. L'hydrogel à 1,2% collagène et 0,8% glutaraldéhyde est le plus stable et pourrait être un biomatériau de base prometteur pour l'ingénierie tissulaire et pour les systèmes d'administration des médicaments.

MOTS-CLÉS: hydrogels, collagène, biodégradation, cellules endothéliales.

INTRODUCTION

The collagen-based biomaterials have a large variety of forms such as: gels / hydrogels, membranes / films, spongious (matrices, fibres), sutures, tubes, composites [1].

Hydrogels are elastic, three-dimensional porous networks that can swell with up to 90% water, which allows them to transmit loads, making them an attractive material for biomedical and tissue

INTRODUCERE

Biomaterialele pe bază de colagen au o mare varietate de forme, cum ar fi: geluri / hidrogeluri, membrane / filme, structuri spongioase (matrici, fibre), suturi, tuburi, compozite [1].

Hidrogelurile sunt rețele tri-dimensionale poroase, elastice, care se pot umfla în prezența apei cu până la 90%, ceea ce le permite să transmită sarcini, făcându-le un material atractiv pentru aplicații

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

engineering applications [2]. The high water content and soft consistency of hydrogels minimize mechanical irritation upon administration [3]. Furthermore, it has been shown that hydrogels are well tolerated and biocompatible *in vivo* [4]. Depending on the type of polymer and the type of cross-link, they are also biodegradable [5].

There are numerous applications of hydrogels in the medical and pharmaceutical fields, such as contact lenses, membranes for biosensors, sutures, drug delivery systems, and as matrices for repairing and regenerating a wide variety of tissues and organs [6, 7].

In contrast to the sponge-like systems, the hydrogel consists of a very dense, highly concentrated gel. The hydrogel has a series of advantages over a dry matrix, namely homogeneous adhesion to the affected parts, easy removal without damage to renewed skin and slightly faster rate of reconstruction of the injured skin [8]. Natural-based hydrogels have attracted medical and pharmaceutical interests due to their non-toxicity, biocompatibility and biodegradability. One of the most important polymers for such hydrogels is collagen and it has an advantage over synthetic polymers because it is derived from living organisms.

Hydrogels are chemically or physically cross-linked hydrophilic networks that do not dissolve in water at a physiological temperature or pH, but swell considerably in an aqueous medium [9].

In order to achieve a suitable thickness of the hydrogel-layer, different cross-linking materials are used [8]. Depending on type and/or concentration of crosslinking agent, hydrogels may be chemically stable or they may degrade and eventually disintegrate and dissolve. In the cross-linked state, cross-linked hydrogels reach an equilibrium swelling level in aqueous solutions which depends mainly on the crosslink density.

The natural biodegradable polymers such as collagen are often cross-linked with various compounds to obtain water-insoluble hydrogels. So far, several cross-linkers have been used, including glutaraldehyde, carbodiimide and epoxy compounds [10]. However, these cross-linkers, which remain in the resulting hydrogels, usually show high toxicity [11, 12]. Therefore, it is necessary to develop an alternative, low-toxicity cross-linker or proper concentration for using cross-linking agent.

biomedicale şi ale ingineriei tisulare [2]. Conținutul mare de apă şi consistența moale a hidrogelurilor minimizează iritațiile mecanice după administrare [3]. În plus, s-a demonstrat că hidrogelurile sunt bine tolerate şi biocompatibile *in vivo* [4]. În funcție de tipul de polimer şi de tipul de agent de reticulare, acestea sunt biodegradabile [5].

Există numeroase aplicații ale hidrogelurilor în domeniile medicale şi farmaceutice, cum ar fi lentilele de contact, membranele pentru biosenzori, suturi, sisteme de cedare a medicamentelor precum şi suporturi pentru repararea şi regenerarea a unei mari varietăți de țesuturi şi organe [6, 7].

Spre deosebire de sistemele de tip burete (matrici spongioase), hidrogelurile constau într-un gel foarte dens şi foarte concentrat. Avantajele hidrogelului față de o matrice uscată sunt omogenitatea adeziunii la părțile afectate, înlăturarea uşoară fără deteriorarea pielii reînnoite şi o viteză mai mare de reconstrucție a pielii lezate [8]. Hidrogelurile naturale au stârnit interesul medical şi farmaceutic deoarece acestea nu sunt toxice, sunt biocompatibile şi biodegradabile. Unul dintre cei mai importanți polimeri pentru realizarea unor astfel de hidrogeluri este colagenul şi are un avantaj față de polimerii sintetici, deoarece este derivat din organisme vii.

Hidrogelurile sunt rețele hidrofile reticulate chimic sau fizic, care nu se dizolvă în apă la temperatura sau pH-ul fiziologic dar se umflă considerabil într-un mediu apos [9].

Pentru a obține o grosime dorită a stratului de hidrogel, sunt utilizați diferiți agenți de reticulare [8]. În funcție de tipul şi/sau de concentrația agentului de reticulare, hidrogelurile pot fi stabile chimic sau se pot degrada şi, în cele din urmă, dezintegra şi dizolva. În forma reticulată, hidrogelurile ajung la un nivel de echilibru în soluțiile apoase ce depinde în principal de densitate.

Polimerii naturali biodegradabili, cum este colagenul, sunt adesea reticulați cu diverşi compuşi pentru a obține hidrogeluri insolubile în apă. Până în prezent au fost utilizați mai mulți agenți de reticulare, inclusiv glutaraldehida, carbodiimida şi compuşii epoxidici [10]. Cu toate acestea, agenții de reticulare care rămân în hidrogelurile rezultate prezintă o toxicitate ridicată [11, 12]. Prin urmare, este necesar să se dezvolte agenți de reticulare alternativi cu toxicitate scăzută sau de concentrație corespunzătoare pentru utilizarea agentului de reticulare.

Due to the fact that the use of glutaraldehyde as cross-linking agent is still a controversy problem in biomaterials field, the aim of this study is to investigate its proper concentrations which can be used in collagen hydrogel obtaining without any cytotoxic effects and to determine their thermal and enzymatic stability.

MATERIALS AND METHODS

Type I collagen gels were obtained from bovine hide using the protocol that has been previously described [1]. The gel of 1.2% collagen and pH 2.5 was adjusted at 7.4 pH with 1M NaOH. The adjusted gel was cross-linked with different percentages (between 0 and 1%) of glutaraldehyde (GA) from Merck, Germany, cast in Petri dishes (3 cm diameter) and kept 24 h at 4°C in order to obtain hydrogels.

Collagenase type I, *C. histolyticum,* was purchased from Sigma-Aldrich (USA). Chemicals used for cell cultures were obtained from Sigma (Germany). Tissue culture plates were purchased from Nunc (Germany). The human endothelial cell line, EA hy 926 (human umbilical vein cell line) was obtained from the American Type Cell Culture Collection (ATCC).

FT-IR spectral measurements were recorded by spectrophotometer Jasco FT/IR-4200. All the spectra were recorded at the following parameters: spectral range 4000-510 cm^{-1}, resolution 4 cm^{-1} with 30 acquisitions per each sample.

The shrinking temperature measurements were recorded at 22 to 100°C with a heating rate of 2°C/min using the micro-hot-table technique with a Caloris Micro Hot Table in co-work with a Leica Stereomicroscope.

Enzymatic degradation of collagen hydrogels was investigated by monitoring the weight loss depending on exposure time to collagenase solution. 2 g of collagen hydrogels were accurately weighed, placed in PBS solution and collagenase (1 g/mL) and incubated at 37°C. At regular intervals the swollen scaffolds were removed from degradation solution, blotted dry and weighed. The percent of hydrogel degradation was determined by the following relation:

Deoarece utilizarea glutaraldehidei ca agent de reticulare este încă o problemă controversată în domeniul biomaterialelor, scopul acestui studiu este de a investiga concentrațiile corespunzătoare ale acesteia care pot fi utilizate în hidrogelul de colagen, fără efecte citotoxice şi de a determina stabilitatea termică şi enzimatică.

MATERIALE ŞI METODE

Gelurile de colagen tip I au fost obținute din piele bovină folosind protocolul descris anterior [1]. Gelul de colagen de 1,2% şi pH-ul 2,5 a fost ajustat la pH 7,4 cu NaOH 1M. Gelul ajustat a fost reticulat cu procente diferite (între 0 şi 1%) de glutaraldehidă (GA) de la Merck, Germania, turnat în vase Petri (3 cm diametru) şi păstrat 24 de ore la 4°C pentru a obține hidrogeluri.

Colagenaza tip I, *C. histolyticum*, a fost achiziționată de la Sigma-Aldrich (SUA). Produsele chimice utilizate pentru culturile de celule au fost obținute de la Sigma (Germania). Godeurile pentru culturi au fost achiziționate de la Nunc (Germania). Linia de celule endoteliale umane, EA hy 926 (celule ombilicale venoase umane) a fost procurată de la American Type Cell Culture Collection (ATCC).

Măsurătorile spectrale FT-IR au fost determinate cu spectrofotometrul Jasco FT/IR-4200. Toate spectrele au fost înregistrate la următorii parametri: domeniul spectral 4000-510 cm^{-1}, rezoluție 4 cm^{-1}, 30 de achiziții pentru fiecare probă.

Măsurătorile de determinare a temperaturii de contracție au fost înregistrate cu ajutorul unei Micro plăci încălzite Caloris, cuplată cu un Stereomicroscop Leica. Intervalul de temperatură a fost 22-100°C, cu o viteză a încălzirii de 2°C/min.

Degradarea enzimatică a hidrogelurilor de colagen a fost investigată prin monitorizarea pierderii greutății în funcție de timpul de expunere în soluție de colagenază. Au fost cântărite cu precizie 2 g de hidrogel de colagen, apoi au fost introduse în soluția de PBS şi în colagenază (1g/ml) şi incubate la 37°C. La intervale regulate, structurile umflate au fost scoase din soluția de degradare, tamponate şi cântărite. Procentul de degradare a hidrogelului a fost determinat de relația:

$$\% \text{ weight loss} = (Wi - Wt)/Wi * 100$$
$$\% \text{ masa pierdută} = (Mi - Mt)/Mi * 100 \quad (1)$$

where W_i is the initial weight and W_t is the weight after time *t*.

unde M_i este masa inițială şi M_t este greutatea după timpul t.

For *in vitro* collagen hydrogels colonization, the human endothelial cell line, EA hy 926 (human umbilical vein cell line) was grown in DMEM culture medium containing 4.5‰ glucose supplemented with 10% fetal bovine serum, and antibiotics (100 U/l penicillin, 100 U/l streptomycin, 50 U/l neomycin). Collagen hydrogels were sterilized for 24 hours with 70% ethanol, conditioned in culture medium for 24 hours and inoculated with endothelial cells (50.000 cells/ml). The cells on hydrogels were maintained in culture at 37°C in incubators with 5% CO_2 in air and high relative humidity (>95%).

Hoechst staining

After one week in culture, the cells on collagen hydrogels were washed in PBS, fixed in 2% paraformaldehyde (one hour) and then cryoprotected. Specimens were frozen in liquid nitrogen and sectioned with a Leica CM 1800 cryotom. Cryosections were washed in PBS for 15 minutes, stained with Hoechst 33258 for 15 min, washed in distilled water, mounted in glycerol and examined with a Nikon microscope equipped with epi-fluorescence; the micrographs were captured with a Sony DSC-S75 Digital Camera [13].

Pentru colonizarea hidrogelurilor de colagen *in vitro*, linia de celule endoteliale umane, EA hy 926 (celule ombilicale venoase umane) a fost crescută în mediul de cultură care conține 4,5 ‰ DMEM glucoză suplimentat cu 10% ser fetal bovin şi antibiotice (100 U/l de penicilină, 100 U/l streptomicină, 50 U/l neomicină). Hidrogelurile de colagen au fost sterilizate timp de 24 de ore cu 70% etanol, condiționat în mediu de cultură pentru 24 de ore şi inoculat cu celule endoteliale (50.000 celule/ml). Celulele din hidrogeluri au fost menținute în cultură, la 37°C, în incubatoare cu 5% CO_2, în aer şi umiditate relativă mare (> 95%).

Colorarea cu Hoechst

După o săptămână în cultură, celulele din hidrogelurile de colagen au fost spălate în PBS, stabilizate cu 2% paraformaldehidă (o oră) şi apoi crioprotejate. Probele au fost înghețate cu azot lichid şi secționate cu un criotom Leica CM 1800. Secțiunile criogenice au fost spălate în PBS timp de 15 minute, colorate cu Hoechst 33258 pentru 15 min., spălate în apă distilată, montate în glicerol şi examinate cu un microscop Nikon dotat cu epifluorescență; micrografiile au fost captate cu un aparat foto digital Sony DSC-S75 [13].

RESULTS AND DISCUSSION

It is well-known that collagen as such is much more sensitive to enzyme degradation than cross-linked collagen, but at the same time the cross-linking agent could be cytotoxic in contact with cells. In this study we establish a balance between biocompatibility of collagen hydrogels with endothelial cells and their thermal and enzymatic stability.

Crosslinking is the process of chemically joining two or more molecules by a covalent bond. Figure 1 shows schematically the interaction of collagen with glutaraldehyde.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Colagenul, ca atare, este mult mai sensibil la degradarea cu enzime decât cel reticulat, dar în acelaşi timp, agentul de reticulare poate fi citotoxic în contact cu celulele. În acest studiu s-a stabilit un echilibru între biocompatibilitatea hidrogelurilor de colagen cu celule endoteliale şi stabilitatea lor termică şi enzimatică.

Reticularea este procesul de legare chimică a două sau mai multe molecule printr-o legătură covalentă. Figura 1 prezintă schematic interacțiunea colagenului cu glutaraldehida.

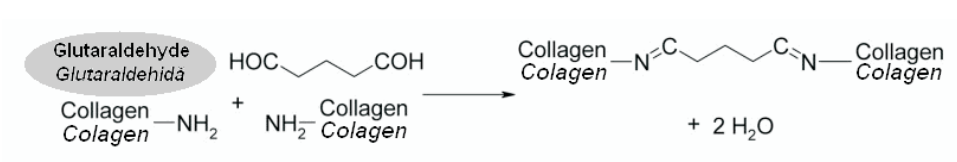
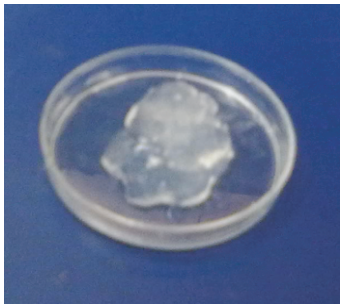


Figure 1. Cross-linking between collagen and glutaraldehyde
Figura 1. Reticularea între colagen şi glutaraldehidă

In this work a collagen gel was cross-linked with 12 concentrations of GA (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0%) and collagen hydrogels with different cross-linking degrees were obtained. Figure 2 shows comparative images between an uncross-linked (Figure 2 a) and a cross-linked (Figure 2 b) collagen hydrogel.

În această lucrare gelul de colagen a fost reticulat cu 12 concentrații de GA (0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0%) şi au fost obținute hidrogeluri de colagen cu diferite grade de reticulare. Figura 2 prezintă imagini comparative între un hidrogel de colagen nereticulat (Figura 2 a) şi unul reticulat (Figura 2 b).

a) 

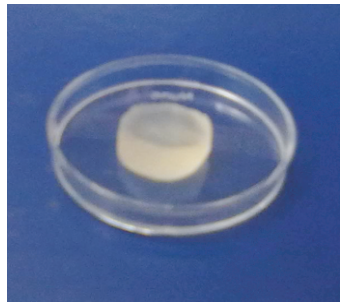
b) 

Figure 2. Collagen hydrogels: a) uncross-linked and b) cross-linked with 0.8% GA
Figura 2. Hidrogeluri de colagen: a) ne-reticulat b) reticulat cu 0,8% GA

The cross-linking degree was also emphasised by thermal analysis, FT-IR spectroscopy, as well as enzymatic degradation.

Collagen hydrothermal stability is given by the shrinkage temperature, also called denaturation temperature, which measures the temperature of transition of collagen molecule conformation from triple helix to statistic coil [14].

Figure 3 shows the shrinkage temperature of collagen hydrogels depending on the GA contents. All the measurements were performed in triplicate.

Gradul de reticulare a fost totodată evidențiat de analiza termică, de spectroscopia FT-IR, precum şi de degradarea enzimatică.

Stabilitatea hidrotermică a colagenului este dată de temperatura de contracție, numită de asemenea temperatură de denaturare, care măsoară temperatura de tranziție a conformației moleculei de colagen de la triplul helix la ghem statistic [14].

Figura 3 prezintă temperatura de contracție pentru hidrogeluri de colagen în funcție de conținutul de GA. Toate măsurătorile au fost efectuate de trei ori.

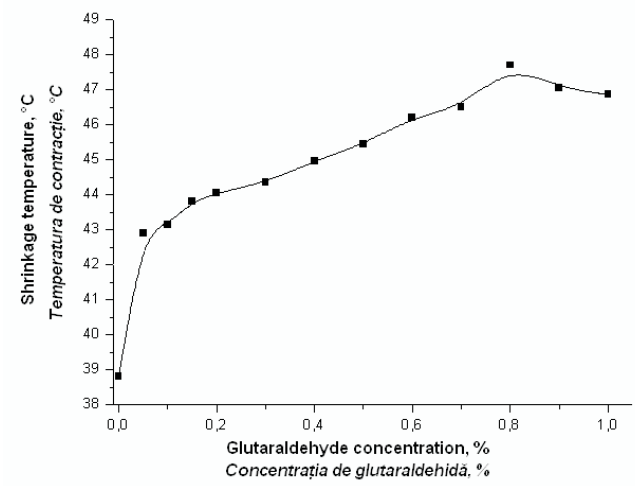


Figure 3. Shrinkage temperature depending on GA concentration
Figura 3. Variația temperaturii de contracție în funcție de concentrația de GA

As we can see in Figure 3, the difference between shrinkage temperature of the uncross-linked hydrogels and the cross-linked one with 0.05% GA is 4.1°C. Then, the shrinkage temperature increases slowly, almost linear with GA concentration increasing. The maximum temperature was recorded at 47.7°C for hydrogel cross-linked with 0.8% GA. Over this concentration, the shrinkage temperature not increased which demonstrated the maximum cross-linking degree at 0.8% GA. A higher concentration of cross-linking agent in these collagen hydrogels could remain un-reacted.

The FT-IR spectra for collagen hydrogels (Figure 4) show the characteristic peaks as follows: 3301 cm^{-1} (amide A), 1634 cm^{-1} (amide I), 1554 cm^{-1} (amide II) and 1241 cm^{-1} (amide III).

După cum se poate vedea în Figura 3, diferența dintre valoarea temperaturii de contracție a hidrogelurilor nereticulate şi a celor reticulate cu 0,05%, GA este de 4,1°C. Creşterea valorii temperaturii de contracție creşte lent aproape liniar cu creşterea concentrației de GA. Temperatura maximă a fost înregistrată la 47,7°C pentru hidrogelul reticulat cu 0,8% GA. Peste această concentrație, valoarea temperaturii de contracție nu a mai crescut, ceea ce a demonstrat un grad maxim de reticulare la 0,8% GA. O concentrare mai mare de agent de reticulare în aceste hidrogeluri de colagen ar putea rămâne nereacționată.

Spectrele FT-IR pentru hidrogelurile de colagen (Figura 4) prezintă maximele caracteristice, după cum urmează: 3301 cm^{-1} (amida A), 1634 cm^{-1} (amida I), 1554 cm^{-1} (amida II) şi 1241 cm^{-1} (amida III).

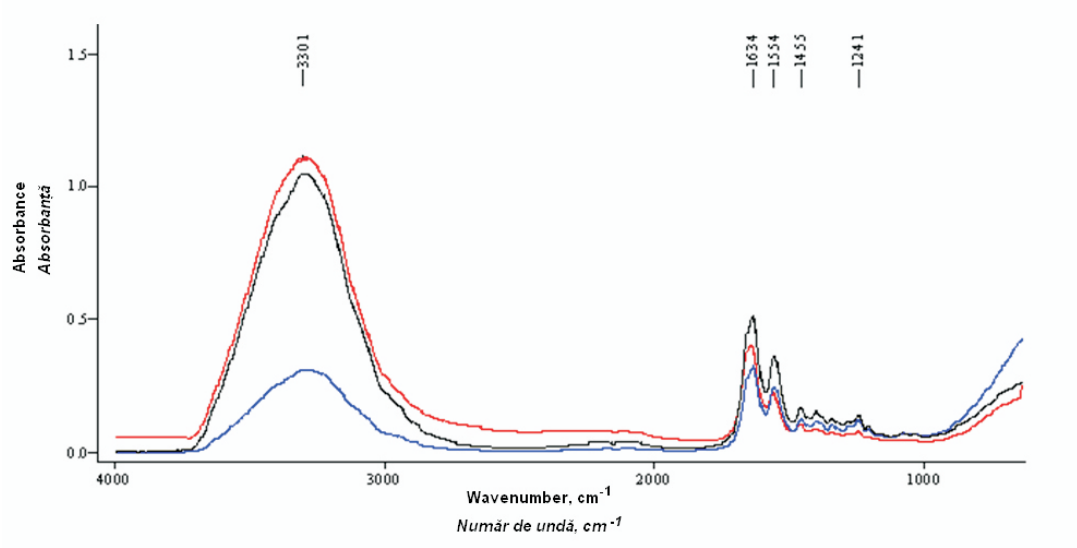


Figure 4. FT-IR spectra of collagen hydrogels: uncross-linked (red), cross-linked with 0.8% GA (blue) and with 1.0% GA (black)
Figura 4. Spectrele FT-IR pentru hidrogelurile de colagen: nereticulat (roşu), reticulat cu 0,8% GA (albastru), reticulat cu 1,0% GA (negru)

The amide I, II and III band region of the spectrum are directly related to the polypeptide conformation. The amide I (A_I) band, with a characteristic frequency in the range of 1600-1700 cm^{-1}, is mainly associated with the stretching vibrations of the carbonyl groups (C = O bond) along the polypeptide backbone and is a sensitive marker of the peptide secondary structure [15]. The amide II, positioned at 1550 cm^{-1}, corresponds to a combination of the N-H in-plane bend and the C-H stretch vibrations [16]. For the amide III bands there are two bands assigned at 1241 and 1281 cm^{-1}. The amide

Benzile spectrului amidei I, II şi III sunt direct legate de conformația polipeptidă. Banda amidă I (A_I), cu o frecvență caracteristică în intervalul de 1600-1700 cm^{-1}, este în principal asociată cu vibrațiile elastice ale grupărilor carbonil (legături C=O) de-a lungul catenei principale a polipeptidei şi reprezintă un marker sensibil al structurii secundare a peptidei [15]. Banda amidă II, poziționată la 1550 cm^{-1}, se datorează vibrației transversale puternice N-H cuplată cu vibrația de întindere C-N din grupa amidă [16]. Banda amidă III prezintă două benzi atribuite la 1241 şi 1281 cm^{-1}.

III peaks corresponds to a combination of the C-N stretch and the N-H in-plane bends [17-19].

The amide A (A_A) bands were shifted during cross-linking process and the ratio A_I/A_A which is correlated with the cross-linking degree (the higher the A_I/A_A ratio, the more advanced the cross-linking degree) is presented in Figure 5 depending on GA concentrations.

Benzile amidei III se datorează vibrațiilor C-N de întindere şi N-H de deformare [17-19].

Benzile amidei A (A_A) s-au deplasat în timpul procesului de reticulare, iar raportul A_I/A_A care este corelat cu gradul de reticulare (cu cât este mai mare raportul A_I/A_A, cu atât este mai puternic gradul de reticulare) este prezentat în Figura 5, în funcție de concentrațiile de GA.

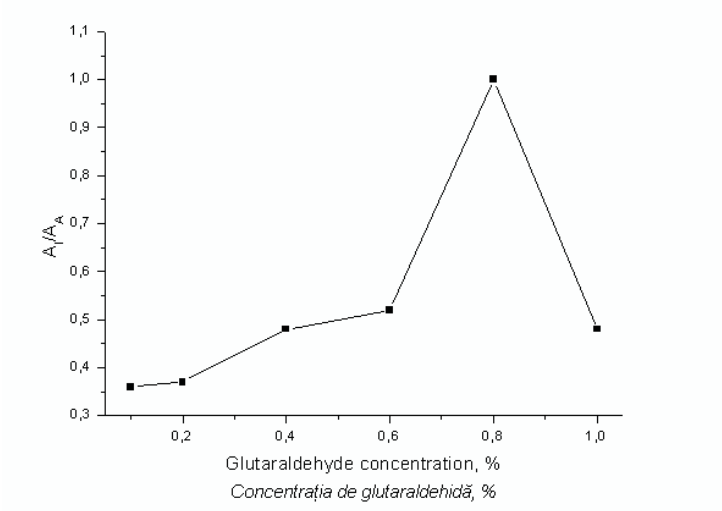


Figure 5. The influence of GA concentration on A_I/A_A ratio

Figura 5. Influența concentrației de GA asupra raportului A_I/A_A

The values of the ratio A_I/A_A obtained for the hydrogels demonstrate the strongest cross-linking when GA concentration is 0.8%, result also sustained by the thermal analyses.

The cross-linking reaction between free amino groups of lysine or hydroxylysine from the polypeptidic chain of collagen and aldehyde groups of glutaraldehyde is given by shifting of amide I from 1641 cm^{-1} in uncross-linked collagen to 1633 cm^{-1} in collagen cross-linked with 0.8% GA.

In order to simulate the behavior of hydrogels in *in vivo* conditions and to notice the biological stability, we performed *in vitro* degradation by collagenase. Among all the enzymes, only collagenase is able to cleave collagen completely. The hydrogels were tested by collagenase degradation according with the protocol previously described in Materials and Methods section. The reference hydrogel (uncross-linked) and the ones cross-linked with 0.05-0.15% were completely digested after 2 hours. The other cross-linked hydrogels were digested at different times depending on cross-linking degree, as Figure 6 shows.

Valorile raportului A_I/A_A obținute pentru hidrogeluri demonstrează o reticulare mai puternică, atunci când concentrația de GA este de 0,8%, rezultat susținut de asemenea şi de analizele termice.

Reacția de reticulare între grupările amino libere ale lizinei sau hidroxilizinei din lanțul polipeptidic al colagenului şi grupările aldehidice ale glutaraldehidei este dată de deplasarea benzii corespunzătoare amidei I de la 1641 cm^{-1} în colagenul nereticulat la 1633 cm^{-1} în colagenul reticulat cu 0,8% GA.

Pentru a simula comportamentul hidrogelurilor în condiții *in vivo* şi pentru a observa stabilitatea biologică s-a efectuat o degradare *in vitro* cu colagenază. Dintre toate enzimele, doar colagenaza este capabilă de a cliva complet colagenul. Hidrogelurile au fost testate prin degradare cu colagenază, în conformitate cu protocolul descris în secțiunea Materiale şi metode. Hidrogelul de referință (nereticulat) şi cel reticulat cu 0,05 până la 0.15%, au fost complet degradate după 2 ore. Celelalte hidrogeluri reticulate au fost degradate la momente diferite, în funcție de gradul de reticulare, după cum arată Figura 6.

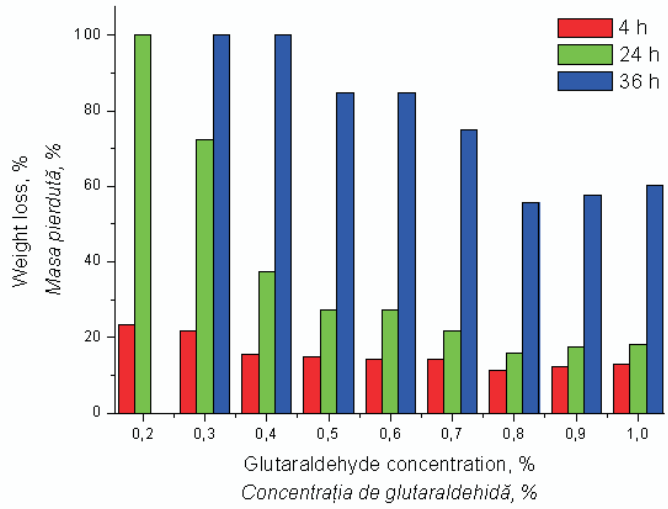


Figure 6. *In vitro* enzymatic degradation of collagen hydrogels
Figura 6. Degradarea enzimatică *in vitro* a hidrogelurilor de colagen

As we can notice in Figure 6 the hydrogels were degraded 13-24% in the first 4 hours. A total digestion was performed after 24 hours for hydrogel cross-linked with 0.2% GA and after 36 hours for hydrogels cross-linked with 0.3 and 0.4% GA. The most biologically stable hydrogel was the one cross-linked with 0.8% GA, as the FT-IR and thermal analysis showed.

One of the main properties of a hydrogel to be scaffold for tissue engineering is biocompatibility with cells. Because most hydrogels are used as wound dressing for recovery of damaged tissue, we test the biocompatibility of obtained hydrogels with endothelial cells.

Figure 7 shows endothelial cells after 2 days of seeding near the hydrogels.

După cum se poate observa în Figura 6, hidrogelurile au fost degradate în proporție de 13-24% în primele 4 ore. O degradare totală a fost efectuată după 24 de ore pentru hidrogelul reticulat cu 0,2% GA şi după 36 de ore pentru hidrogelurile reticulate cu 0,3 şi 0,4% GA. Analizele FT-IR şi analiza termică au arătat că cel mai stabil hidrogel a fost cel reticulat cu 0,8% GA.

Una dintre principalele proprietăți ale unui hidrogel pentru a fi suport pentru ingineria tisulară este biocompatibilitatea cu celulele. Deoarece cele mai multe hidrogeluri sunt folosite ca pansamente de refacere a țesutului deteriorat, s-a testat biocompatibilitatea hidrogelurilor obținute cu celule endoteliale.

Figura 7 prezintă celule endoteliale la 2 zile de la însămânțare, lângă hidrogeluri.

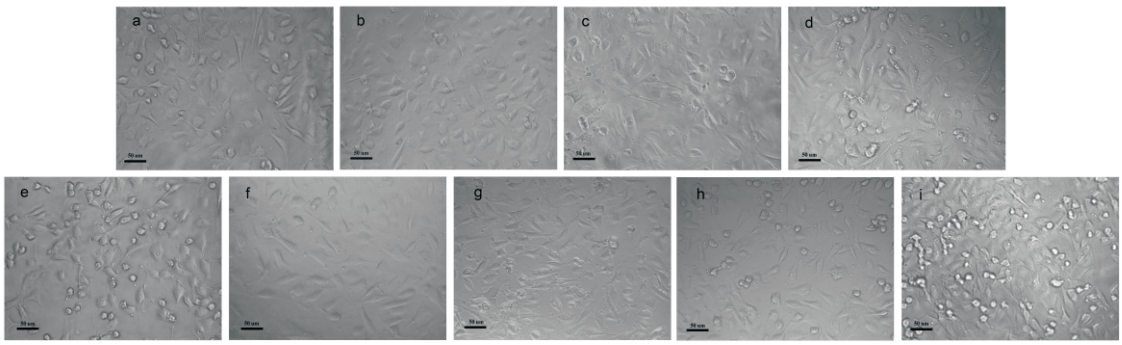


Figure 7. Endothelial cells growth near hydrogels:
a – 0.2, b – 0.3, c – 0.4, d – 0.5, e – 0.6, f – 0.7, g – 0.8, h – 0.9 and i – 1.0% GA
Figura 7. Celule endoteliale crescute lângă hidrogeluri:
a – 0,2, b – 0,3, c – 0,4, d – 0,5, e – 0,6, f – 0,7, g – 0,8, h – 0,9 şi i – 1,0% GA

As we expected from biological degradation tests, the weakly crosslinked hydrogels were dissolved in medium culture starting with the second day.

Endothelial cells which remain in collagen hydrogels until the seventh day were analyzed in cryosections through optic and fluorescence microscopy, as we can see in Figure 8.

Aşa cum era de aşteptat din testele de degradare biologică, hidrogelurile slab reticulate au fost dizolvate în mediu de cultură începând cu a doua zi.

Celulele endoteliale care au rămas în hidrogelurile de colagen până într-a şaptea zi au fost analizate prin secţiuni criogenice folosind microscopia optică şi de fluorescenţă, aşa cum se observă în Figura 8.

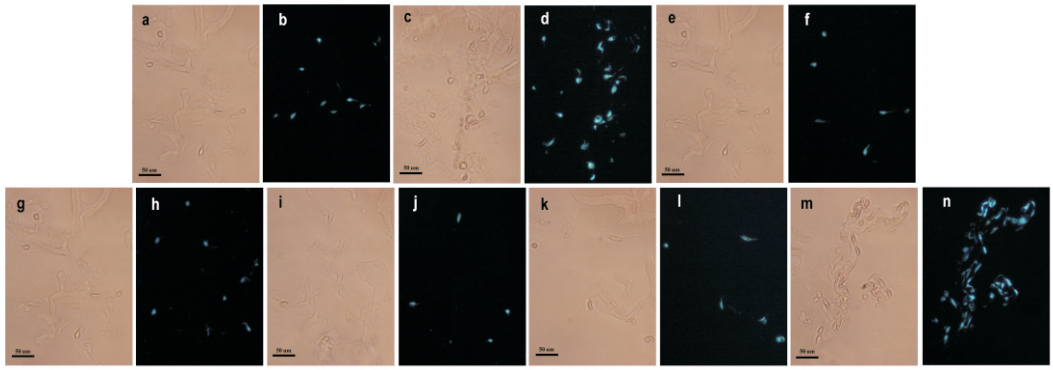


Figure 8. Endothelial cells cultured on hydrogels cross-linked with:
a, b) 0.4%; c, d) 0.5%; e, f) 0.6%; g, h) 0.7%; i, j) 0.8%; k, l) 0.9%; m, n) 1.0% GA;
left – phase contrast, right – Hoechst staining

Figura 8. Culturi de celule endoteliale în hidrogeluri reticulate cu:
a, b) 0,4%; c, d) 0,5%; e, f) 0,6%; g, h) 0,7%; i, j) 0,8%; k, l) 0,9%; m, n) 1,0% GA;
stânga – contrast de fază, dreapta – colorare cu Hoechst

The images presented in Figure 8 show that if the concentration of cross-linking agent from hydrogels is lower than 1%, collagen hydrogels are biocompatible with endothelial cells. If the concentration is very low, the hydrogels are not stable and they are dissolved in medium culture.

Imaginile prezentate în Figura 8 arată că, în cazul în care concentraţia agentului de reticulare din hidrogeluri este mai mică de 1%, hidrogelurile de colagen sunt biocompatibile cu celulele endoteliale. În cazul în care concentrarea este foarte scăzută, hidrogelurile nu sunt stabile şi se dizolvă în mediu de cultură.

CONCLUSIONS

The thermal and enzymatic stability of some collagen hydrogels were performed. An increase of cross-linking degree of collagen slowed down their degradation and increased thermal stability with over 9°C. The most stable hydrogel was proved the one cross-linked with 0.8% glutaraldehyde. The hydrogels cross-linked with 0-0.15% GA were digested in about 2 hours and were dissolved in culture medium during the 7 days. The hydrogels cross-linked with 0.4-1.0% did not show any cytotoxic effect in contact with endothelial cells. In conclusion, the hydrogel with 1.2% collagen and 0.8% GA could be a basic promising

CONCLUZII

Au fost determinate stabilitatea termică şi cea enzimatică a unor hidrogeluri de colagen. O creştere a gradului de reticulare a colagenului încetineşte degradarea acestora şi măreşte stabilitatea termică cu peste 9°C. Hidrogelul cel mai stabil a fost cel reticulat cu 0,8% glutaraldehidă. Hidrogelurile reticulate cu 0-0,15% GA au fost degradate în aproximativ 2 ore şi s-au dizolvat în mediul de cultură în timpul celor 7 zile de cultivare. Hidrogelurile reticulate cu 0,4-1,0%, nu au prezentat niciun efect citotoxic în contact cu celulele endoteliale. În concluzie, hidrogelul cu 1,2% colagen şi 0,8% GA ar putea fi un biomaterial de bază promiţător

biomaterial for tissue engineering and drug delivery systems.

pentru ingineria tisulară şi pentru sistemele de cedare a medicamentelor.

Acknowledgements

This work was supported by CNCSIS – UEFISCDI, project number PNII – PARTENERIATE code 62092/2008. One of the authors (I.T.) acknowledges the financial support of European Social Fund – „Cristofor I. Simionescu" Postdoctoral Fellowship Programme ID POSDRU/89/1.5/S/55216), Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013.

Mulțumiri

Această lucrare a fost finanțată de CNCSIS-UEFISCDI, proiect PNII – PARTENERIATE, cod 62092/2008. Unul dintre autori (I.T.) doreşte să mulțumească pentru sprijinul financiar al Fondului Social European – Programul de burse postdoctorale „Cristofor I. Simionescu" ID POSDRU/89/1.5/S/55216), Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

REFERENCES

1. Albu, M.G., Ficai, A., Lungu, A., *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3, 39-50.
2. Pourjavadi, A., Kurdtabar, M., *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43, 877-889.
3. Badiger, M.V., McNeil, M.E., Graham, N.B., *Biomaterials*, **1993**, 14, 1059-1063.
4. Ramazani-Harandi, M.J., Zohuriaan-Mehr, M.J., Yousefi, A.A., Ershad-Langroud, A., Kabiri, K., *Polym. Test*, **2006**, 25, 470-474.
5. Pourjavadi, A., Kurdtabar, M., Mahdavinia, G.R., Hosseinzadeh, H., *Polym. Bull.*, **2006**, 57, 813- 824
6. Satarkar, N.S., Hilt, J.Z., *Acta Biomater.*, **2008**, 4, 11-16.
7. Spiller, K.L., Laurencin, S.J., Charlton, D., Maher, S.A., Lowman, A.M., *Acta Biomater.*, **2008**, 4, 17-25.
8. Valenta, C., Auner, B.G., *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2004**, 58, 279-289.
9. Ratner, B.D., Biomedical Applications of Hydrogels: Review and Critical Appraisal in: Williams D.F., ed., Biocompatibility of Clinical Implant Materials, II. Boca Raton, FL: CRC Press, **1981**, 146.
10. Friess, W., *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **1998**, 45, 113-136.
11. Tsai, C.C., Huang, R.N., Sung, H.W., Liang, H.C., *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 52, 58-65.
12. Chang, Y., Tsai, C.C., Liang, H.C., Sung, H.W., *Biomaterials*, **2002**, 23, 2447-2457.
13. Titorencu, I., Albu, M.G., Giurginca, M., Jinga, V., Antoniac, I., Trandafir, V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2010**, 523, 82-96.
14. Park, J.B., Biomaterials: Principles and Application, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
15. Hristov, V., Radev, L., Samuneva, B., Apostolov, G., *Cent. Eur. J. Chem.*, **2009**, 7, 4, 702-710.
16. Chang, M., Tanaka, J., *Biomaterials*, **2002**, 23, 4811-4818.
17. Sachlos, E., Wahl, D.A., Triffitt, J.T., Czernuszka, J.T., *Acta Biomater.*, **2008**, 4, 1322-1331.
18. Radev, L., Hristov, V., Samuneva, V., Ivanova, D., *Cent. Eur. J. Chem.*, **2009**, 7, 4, 711-720.
19. Chang, M., Ko, C., Douglas, W., *Biomaterials*, **2003**, 24, 2853-2862.

NEW ANTIFELTING-ANTISTATIC TREATMENTS OF KERATINOUS SUBSTRATES

NOI TRATAMENTE DE ANTIÎMPÂSLIRE-ANTISTATIZARE A SUPORTURILOR KERATINICE

Tudorel BALAU MINDRU[1*], Viorica DESELNICU[2], Olga NICULESCU[2], Melinda PRUNEANU[1]

[1]"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: tbalau@ch.tuiasi.ro

[2]National Research and Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

NEW ANTIFELTING-ANTISTATIC TREATMENTS OF KERATINOUS SUBSTRATES

ABSTRACT. This paper presents a study on the antifelting and antistatic characteristics of keratinous substrates of the natural sheep fur, as a result of treatments applied to these materials. SEM imaging, electrostatic charge measurements performed using a FM 300 fieldmeter and the surface resistivity measured using a Keitley 6517A electrometer, obtained for the three experimental variants compared with untreated control sample, show the advantage of using the new treatment, using a mixture with synergistic effect.

KEY WORDS: sheep furs, antifelting, antistatisation, lubricating, resistivity, electrostatic charge.

NOI TRATAMENTE DE ANTIÎMPÂSLIRE-ANTISTATIZARE A SUPORTURILOR KERATINICE

REZUMAT. Lucrarea prezintă un studiu asupra caracteristicilor de antiîmpâslire şi antistatice ale suporturilor keratinice de blănuri naturale de ovine, ca urmare a unor tratamente de antiîmpâslire-antistatizare aplicate acestora. Imagistica SEM, măsurătorile de încărcare electrostatică efectuate cu aparatul de măsurare a câmpului FM 300, cât şi cele ale rezistivităţii de suprafaţă obţinute cu electrometrul Keitley 6517A, pentru cele trei variante experimentale în comparaţie cu proba martor netratată, evidenţiază avantajul utilizării noului tratament de antiîmpâslire-antistatizare, prin utilizarea unui amestec cu efect sinergetic.

CUVINTE CHEIE: blănuri de ovine, antiîmpâslire, antistatizare, lubrifiere, rezistivitate, încărcare electrostatică.

DES NOUVEAUX TRAITEMENTS ANTI-FEUTRAGE ET ANTISTATIQUES DES SUBSTRATS KÉRATINIQUES

RÉSUMÉ. L'article présent une étude sur les caractéristiques anti-feutrage et antistatiques des substrats kératiniques des fourrures naturelles de mouton, à la suite des traitements anti-feutrage et antistatiques appliqués sur ces substrats. L'imagerie MEB, les mesures de charge électrostatique effectuées avec le champmètre FM 300 et de résistivité de surface obtenues par l'électromètre Keitley 6517A pour les trois variantes expérimentales par rapport à l'échantillon témoin non traité, montrent l'avantage d'utiliser le nouveau traitement, à l'aide d'un mélange avec l'effet de synergie.

MOTS CLÉS: fourrures de mouton, anti-feutrage, antistatique, lubrification, résistivité, charge électrostatique.

INTRODUCTION

Antifelting-antistatic treatments of natural, artificial and/or synthetic substrates are used as a result of their strong tendency to charge electrostatically (following prolonged contact and friction of fibres and/or hairs against metallic working surfaces of machines during thermal and wet processing).

Such treatments refer in particular to the ability of a composition or mixture to inhibit triboelectric charge of the substrate, not necessarily correlated with electric resistivity or resistance [1, 2].

Antistatisation of fur hairs can be done temporarily, but most often, permanent effects are necessary. Temporary antistatisation can be done using surfactants able to adsorb on the surface of keratinous structures, by changing their hydrophilicity. The major

INTRODUCERE

Tratamentele de antiîmpâslire-antistatizare ale suporturilor naturale, artificiale şi/sau sintetice se folosesc ca urmare a tendinţei accentuate de încărcare electrostatică a acestora (în urma contactului prelungit şi frecării fibrelor şi/sau firelor de suprafeţele metalice ale organelor de lucru ale maşinilor în timpul proceselor umido-termice de prelucrare).

Acest tip de tratamente se referă în special la capacitatea unei compoziţii sau a unui amestec de a inhiba încărcarea triboelectrică a suportului, nefiind neapărat corelată cu rezistivitatea sau rezistenţa electrică [1, 2].

Antistatizarea firelor de blană se poate realiza temporar, dar de cele mai multe ori, este necesară instalarea permanentă a acestui efect. Antistatizarea temporară se poate realiza utilizând tensioactivi capabili a se adsorbi la suprafaţa structurilor keratinice, prin modificarea hidrofiliei acestora. Dezavantajul major al acestei

**Correspondence to: Tudorel BALAU MINDRU, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: tbalau@ch.tuiasi.ro*

disadvantage of this antistatisation is the deposition of a high concentration of active species covering the roots, causing an intense foaming during processing, in the settling float, as well as in the floats of subsequent chemical operations. In certain situations, surfactants can be applied by means of pressing operations on the hair of natural furs, starting from aqueous solutions with alcohol (to increase soaking capacity of the layer).

The mechanism of action of antistatic agents can be assigned to their ability to disperse on the material surface, forming a continuous protective and electrically conductive coating.

Increasing the conductivity of materials can be achieved by increasing the electrical and/or ionic conductivity. The best known way to control electrostatic accumulation can be achieved by increasing the adsorption capacity of a mixture. Electrostatic accumulation can be reduced either by changing the humidity, or by using antistatic agents acting as hygroscopic moisturizing agents. In this regard, surfactants from the three known classes (anionic, cationic and/or non-ionogenic) can be used, for example sulphated oils, sulphated fatty acids, sulphated fatty alcohols, sulphated fatty amides, and sulphonated counterparts of the above-mentioned species, quaternary ammonium salts, halogens, methanesulphonate salts [3, 4, 5].

Non-ionic surfactants contain at least a long alkyl chain or a substitute of a fatty acid and a hydrophilic group [6]. Thus, polyethylene glycols and their derivatives are widely used in the textile industry as lubricants, softeners, antistatic agents, conditioning agents [7, 8].

Cationic surfactants based on quaternary ammonium salts with low molecular weight and long alkyl chains settled on keratin surface improve the anti-static behaviour of keratinous materials by increasing the electrical conductivity, by increasing effect duration, and by reducing the charge generation [8, 9].

Durable antistatic properties may be obtained using cationic polysoaps based on quaternary ammonium salts containing halogenated compounds or tertiary amine metal salts and quaternary ammonium, respectively [10, 11, 12, 13], which are easily absorbed by the anionic surface of keratin. The disadvantage of their use is their tendency to form polyelectrolytic

antistatizări constă în depunerea unei concentrații mari a speciilor active la nivelul învelişului pilos, determinând o spumare intensă în cursul prelucrării, atât în flota de depunere, cât şi în flotele operațiilor chimice ulterioare. În anumite situații, tensioactivii pot fi însă aplicați prin operații de călcare a învelişului pilos al blănurilor naturale, pornind de la soluții apoase cu adaos de alcool (pentru a spori capacitatea de înmuiere a învelişului).

Mecanismul de acțiune al agenților de antistatizare poate fi pus pe seama abilității lor de a se dispersa pe suprafața materialului, formând astfel un înveliş protector continuu şi conductiv din punct de vedere electric.

Creşterea conductivității materialelor se poate realiza prin creşterea conductivității electrice şi/sau ionice. Cea mai cunoscută modalitate de control al acumulării electrostatice se poate realiza prin creşterea capacității de adsorbție a unui amestec. Acumularea electrostatică poate fi diminuată fie prin modificarea umidității aerului, fie prin utilizarea unor agenți antistatici higroscopici cu rol de umectanți. În acest sens se pot utiliza tensioactivi din cele trei clase cunoscute (anionici, cationici şi/sau neionogeni), ca de exemplu: uleiurile sulfatate, acizi graşi sulfatați, alcooli graşi sulfatați, amide grase sulfatate, precum şi omologii sulfonați ai speciilor amintite, sărurile cuaternare de amoniu, halogenurile, sărurile metanosulfonate [3, 4, 5].

Surfactanții neionici pot conține cel puțin o grupare alichilică lungă sau un substituent al acidului gras şi o grupare hidrofilică [6]. Astfel, polietilenglicolii şi derivații lor sunt utilizați pe scară largă în industria textilă ca lubrifianți, emolienți, agenți antistatici şi agenți de condiționare [7, 8].

Surfactanții cationici pe bază de săruri cuaternare de amoniu cu masă moleculară redusă şi cu lanțuri alchilice lungi depozitate pe suprafața keratinelor duc la îmbunătățirea efectului antistatic prin creşterea conductivității electrice, creşterea duratei efectului şi reducerea generării de sarcini [8, 9].

Proprietăți antistatice durabile se pot obține folosind polisăpunuri cationice pe bază de săruri cuaternare de amoniu ce conțin compuşi halogenați sau săruri metalice de amine terțiare, respectiv săruri cuaternare de amoniu [10, 11, 12, 13], care sunt uşor absorbite de suprafața anionică a keratinei. Dezavantajul utilizării lor constă în tendința de formare a unor precipitate de tip complecşi polielectrolitici prin

complex precipitates through interactions with the keratin substrate that occur during washing-cleaning cycles.

Some antistatic mixtures for treatment of organic substrates (wool, skin, cellulose) consist of two aqueous solutions containing anionic and cationic polymers which are adsorbed in two stages, in the first one the anionic polymer is adsorbed on the substrate surface, then in the second phase, after preliminary washing the substrate is treated using the second solution containing the cationic polymer, then the substrate with the electrolyte complex consisting of the two polymers adsorbed on the surface is subjected to drying process, thus becoming insoluble in water and having a prolonged static effect [14, 15].

Antistatic-antifelting mixtures based on glucose and quaternary ammonium salts with ethoxylation products of fatty acids, sulphonated alkanes, alkyl aryl sulphonates, esters of phosphoric acid, alkyl amine oxides, polyoxyalchylene chains with thiosulphate groups and thiosulphuric acid groups may have similar uses [16], however, they have a weaker soaking capacity and a more pronounced foaming trend.

In order to reduce electrostatic charge and to clean fur, there is also an antistatic treatment based on a mixture of an aqueous emulsion with dimethyl polysiloxane and/or dimethyl silicone with ethyl alcohol, distilled water and a sulphonated melamine formaldehyde resin type anionic agent and/or a nonionic detergent based on terpene oil [17, 18, 19].

The disadvantage of using this composition is the relatively high price of substrate treatment formulation due to the silicon component and to an additional time and energy consumption necessary for batching and homogenization of components, to which the carcinogenic effect of anionic surfactants is added.

Other antistatic coatings can be applied preferably in the form of an aqueous solution or dispersion, such as water-soluble volatile solvents, for instance, aliphatic alcohols with 1-4 carbon atoms and acetone to facilitate drying of antistatic layer [20]; however these have the disadvantage of using flammable volatile compounds (alcohols, acetone), with a shorter antistatisation time.

Compositions for treatment of wool made of insoluble quaternary ammonium salt and a nonionic surfactant containing at least one long alkyl chain or a

interacțiuni cu suportul keratinic apărute în timpul ciclurilor de spălare-curățare.

Unele amestecuri antistatice de tratare a suporturilor de natură organică (lână, piele, celuloză) pot fi formate din două soluții apoase ce conțin polimeri anionici şi cationici care sunt adsorbiți în două etape, din care în prima fază se adsoarbe la suprafața suportului polimerul anionic, apoi în faza a doua, după o spălare prealabilă, se tratează suportul cu cea de-a doua soluție ce conține polimerul cationic, după care suportul cu complexul electrolitic format din cei doi polimeri adsorbiți pe suprafață este supus procesului de uscare, devenind astfel insolubil în apă şi având un efect antistatic prelungit [14, 15].

Utilizări similare pot avea şi amestecurile de antistatizare-antiîmpâslire pe bază de glucoză şi săruri cuaternare de amoniu cu produşi de etoxilare ai acizilor graşi, alcani sulfonați, alchil-aril sulfonați, esteri ai acidului fosforic, alchil-amino oxizi, lanțuri polioxialchilenice cu grupări tiosulfat şi grupări ale acidului tiosulfuric [16], care prezintă însă o capacitate de înmuiere mai slabă, la care se adaugă şi o tendință de spumare mai accentuată.

În scopul reducerii încărcării electrostatice şi al curățirii blănurilor, este de asemenea cunoscut un tratament antistatic pe baza unui amestec format dintr-o emulsie apoasă cu dimetilpolisiloxan şi/sau dimetilsilicon cu alcool etilic, apă distilată şi un agent anionic tip rășină melamino-formaldehidică sulfonată şi/sau un detergent neionic pe bază de ulei de terpenă [17, 18, 19].

Dezavantajul utilizării acestei compoziții constă în prețul relativ ridicat al rețetei de tratare a suporturilor datorită componentei siliconice şi a unui consum suplimentar de timp şi energie necesar dozării şi omogenizării componenților, la care se adaugă efectul carcinogenic al tensioactivilor anionici.

Alte acoperiri antistatice se pot aplica de preferință sub formă de soluție apoasă sau dispersie, cum ar fi solvenții volatili solubili în apă, ca de exemplu alcoolii alifatici cu 1-4 atomi de carbon şi acetonă pentru facilitarea uscării stratului antistatic [20], dar prezintă dezavantajul utilizării de compuşi volatili (alcooli, acetonă) inflamabili, cu durată de antistatizare mai mică.

Compozițiile de tratare a lânii, formate dintr-o sare cuaternară de amoniu insolubilă şi un surfactant neionic conținând cel puțin un lanț alchilic lung sau un substituent de acid gras şi o grupare hidrofilică,

substitute for fatty acid and hydrophilic group requires a stabilizer of the dispersion for treatment and a solvent for the aqueous environment, which increases the cost of formulation [6].

Also, applying a plasma pretreatment (corona treatment) on substrates containing protein (wool, leather, fur) followed by treatment with a mixture based on isocyanates and/or polyisocyanates can improve antifelting-antistatic properties [21], but requires additional time necessary to apply plasma pretreatment and additional costs entailed by the use of plasma production facility.

This paper aimed to achieve an organic mixture with synergistic properties consisting of hexadecyl trimethyl ammonium bromide, polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600, ethoxy isodecanol polyglycol ether and distilled water, with low component batching-mixing time and increased lubrication-antistatisation capacity of protein substrate (wool, fur, leather).

Ammonium group of the cationic component provides sufficient polarity and forms strong links with the hydrophobic surface of the epicuticular layer of keratin, along with a good capacity of reducing the friction between wool hairs, as a result of the high capacity of covering fiber surface. For the same reasons, non-ionogenic agents from the polyethylene glycol category (400, 600) have similar behavior, in addition providing corresponding antifriction and antifelting properties [22, 23, 24, 25].

MATERIALS AND METHODS

Materials

All procedures are carried out on samples of sheep furskins, using a Mytron conditioning chamber (air-conditioned room), MLW oven with thermocouple, TRASONICSS T 660/H ultrasonic bath, FM 300 fieldmeter, to determine electrostatic charge, Keitley 6517A electrometer to determine the surface electrical resistivity, VEGA TESCAN scanning electron microscope and the following reagents and chemicals produced by Merck: ethyl alcohol, 98% formic acid, polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600, hexadecyl trimethyl ammonium bromide, ethoxy isodecanol polyglycol ether, distilled water.

necesită un stabilizator al dispersiei de tratare, cât şi un solvent pentru mediul apos, ceea ce suplimentează preţul de cost al recepturii [6].

De asemenea, aplicarea unui pretatament cu plasmă (tratament corona) pe suporturile cu conţinut proteic (lână, piele, blană) urmat de o tratare cu un amestec pe bază de izocianaţi şi/sau poliizocianaţi poate îmbunătăţi proprietăţile de antiîmpâslire-antistatizare [21], dar presupune un timp suplimentar necesar aplicării pretratamentului cu plasmă şi costuri suplimentare impuse de utilizarea instalaţiei de producere a plasmei.

În cadrul lucrării s-a urmărit realizarea unui amestec organic cu proprietăţi sinergetice format din bromură de hexadecil trimetil amoniu, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, poliglicol eter etoxi izodecanol şi apă distilată, cu timp redus de dozare-amestecare a componenţilor reţetei de tratare a firelor de blană la temperatură redusă de dozare-amestecare a componenţilor şi cu capacităţi sporite de lubrifiere-antistatizare a suportului proteic (lână, blană, piele).

Gruparea amoniu din componenta cationică furnizează suficientă polaritate şi formează legături puternice cu suprafaţa hidrofobă a stratului epicuticular al keratinei, concomitent cu o bună capacitate de diminuare a frecărilor dintre firele de lână, ca urmare a capacităţii ridicate de acoperire a suprafeţei fibrei. Din aceleaşi considerente şi agenţii neionogeni din categoria polietilenglicolilor (400, 600) au comportare similară conferind în plus proprietăţi de antifricţiune şi antiîmpâslire corespunzătoare [22, 23, 24, 25].

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

Toate experimentele se realizează pe probe de piei ovine cu blană, folosind o incintă de condiţionare (cameră de climatizare) tip Mytron, etuvă MLW, cu termocuplu, baie de ultrasonare tip TRASONICSS T 660/H, aparat de măsurare a câmpului tip FM 300, pentru determinarea încărcării electrostatice, electrometrul Keitley 6517A, în vederea determinării rezistivităţii electrice de suprafaţă, microscop electronic cu baleiaj tip VEGA TESCAN şi următorii reactivi chimici produşi de firma Merck: alcool etilic, acid formic 98%, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, bromură de hexadecil trimetil amoniu, poliglicol eter etoxi izodecanol, apă distilată.

Method of Work

Preliminary Preparation of Treatment Substrate

Sheep fur hairs from previously processed sheep fur are moistened with a solution consisting of 35% ethyl alcohol, 15% formic acid and 50% water, then it is dried, pressed and kept in the oven at 50°C for 2 hours, for conditioning.

Establishing and Batching Components of Treatment Mixture

Establishing batching mixture components, proportions and working conditions (temperature, concentration, pH, batching time and fur hairs treatment) aimed at obtaining well-covered surfaces with reduced friction between fur hairs, for low electrostatic and surface electric resistivity.

Lubrication-antistatisation composition consists of: cationic component at a rate of 1% (mass percent) and two non-ionic components (of which the first one is 15% mass percent and the second 10% mass percent) with high water solubility, batching treatment mixture components being done at a temperature of 20°C, in the following order: nonionic agent 1, nonionic agent 2, cationic agent, adding distilled water to 100% mass percent of the formulation, in an ultrasonic bath (TRASONICSS T 660/H), of 700 W power at a frequency of 35 kHz for 10-15 minutes, at a temperature of 20°C and pH of 4.

Treatment of Furs with the Obtained Mixture and Performing Electrostatic Charge and Surface Resistivity Measurements

Fur is treated using the antifelting-antistatic mixture, then left to dry, pressed and then left to dry again, followed by drying in the oven at 50°C for 1 hour. The fur thus treated was cut in 15 cm long and 4 cm wide strips, conditioned at 20±5°C, at humidity of 60%, in order to determine electrostatic charge using the FM 300 device, according to ASTM STP 926.

Under the same conditions fur samples are prepared from which 7x7 cm areas are separated, in order to determine the surface electric resistivity using Keitley 6517A electrometer, according to ASTM D-257.

Coverage of fur hairs using lubricant-antistatisation composition is assessed by microscope images offered by VEGA TESCAN scanning electronic microscope (Figures 1-4).

Mod de lucru

Pregătirea preliminară a suportului de tratare

Firele de blană de ovine provenite din blană de ovine procesată anterior sunt umectate cu o soluție formată din 35% alcool etilic, 15% acid formic şi 50% apă, după care se zvântă şi se calcă în vederea uscării şi apoi se țin în etuvă la 50°C, timp de 2 ore, pentru condiționare.

Stabilirea şi dozarea componenților amestecului de tratare

Stabilirea componenților amestecului de dozare, a proporțiilor şi a condițiilor de lucru (temperatură, concentrație, pH, timp de dozare şi tratare a firelor de blană) a urmărit obținerea unor suprafețe bine acoperite, cu frecare redusă între firele de blană, pentru o încărcare electrostatică şi rezistivitate electrică de suprafață reduse.

Compoziția de lubrifiere-antistatizare este formată din: componenta cationică în proporție de 1% (procente masice) şi două componente neionice (din care una de 15% procente masice şi cea de-a doua de 10% procente masice) cu solubilitate ridicată în apă, dozarea componentelor amestecului de tratare făcându-se la temperatura de 20°C, în ordinea: agent neionic 1, agent neionic 2, agent cationic, completare cu apă distilată până la 100% procente masice ale rețetei, într-o baie de ultrasonare (Tip TRASONICSS T 660/H), cu puterea de lucru de 700 W, la o frecvență de lucru de 35 KHz, timp de 10-15 minute, la o temperatură de 20°C, şi la pH 4.

Tratarea blănurilor cu amestecul obținut şi efectuarea măsurătorilor privind încărcarea electrostatică şi rezistivitatea de suprafață

În continuare se tratează blana cu amestecul de antiîmpâslire-antistatizare, după care se lasă să se zvânte, se calcă din nou şi se lasă din nou la zvântat, urmând o uscare în etuvă la 50°C, timp de 1 oră. Din blana astfel tratată s-au decupat fâşii de 15 cm lungime şi 4 cm lățime, condiționate la 20±5°C, la o umiditate de 60%, în vederea determinării încărcării electrostatice, pe aparatul FM 300, conform ASTM STP 926.

Se pregătesc apoi în aceleaşi condiții mostre de blană din care se separă zone cu dimensiunile de 7x7 cm, în vederea determinării rezistivității electrice de suprafață, pe electrometrul Keitley 6517A, conform ASTM D-257.

Gradul de acoperire a firelor de blană cu compoziția de lubrifiere-antistatizare se apreciază prin imaginile oferite de microscopul electronic cu baleiaj tip VEGA TESCAN (Figurile 1-4).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Surface treatments with the lubricant-antistatisation composition present an optimal coverage associated with a good lubrication capacity (antifelting) compared with fur hairs treated with anionic antistatic agent, and compared with untreated fur hairs respectively, as illustrated in Figures 1-4.

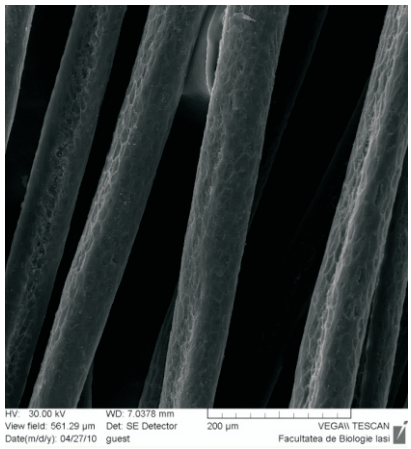


Figure 1. Fur hair treated with P_1 antifelting-antistatisation mixture
Figura 1. Fir de blană tratat cu amestec antiîmpâslire-antistatizare P_1

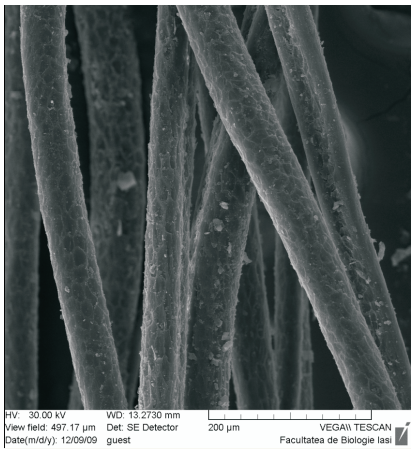


Figure 3. Fur hair treated with anionic antistatisation mixture (experimental variant P_2)
Figura 3. Fir de blană tratat cu amestec de antistatizare anionic (varianta experimentală P_2)

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Tratamentele de suprafață cu compoziția de lubrifiere-antistatizare prezintă un grad optim de acoperire asociată cu o capacitate bună de lubrifiere (antiîmpâslire) comparativ cu firele de blană tratate cu antistatizantul anionic, respectiv comparativ cu firele de blană netratate, aşa cum se observă în Figurile 1-4.

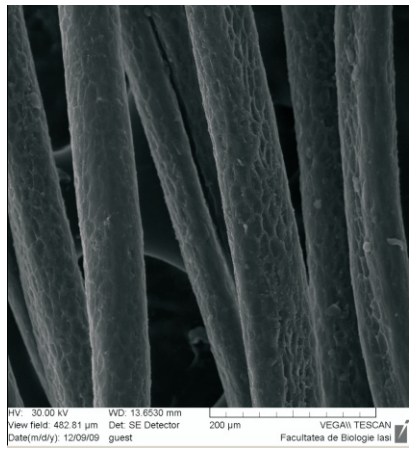


Figure 2. Fur hair treated with P_{1a} antifelting-antistatisation mixture
Figura 2. Fir de blană tratat cu amestec antiîmpâslire-antistatizare P_{1a}

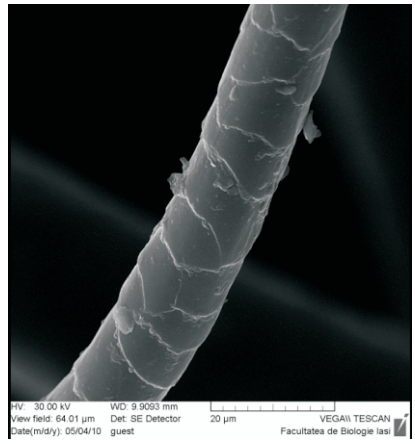


Figure 4. Untreated fur hair N
Figura 4. Fir de blană netratat N

For comparative analyses, we have prepared a series of fur samples, treated with lubricant-antistatisation composition, P_{1a}, according to the above-presented procedure, another mixture with nonionic antistatic agent based on polyethylene glycol 400 (P_1), an anionic mixture, P_2, and an untreated series of samples, N, as control samples.

Nonionic antistatic agent based on polyethylene glycol was prepared by adding 20% mass percent of the non-ionogenic component in distilled water at a temperature of 25°C, followed by moistening, pressing and drying the preconditioned keratinous substrate (sheep fur) for antifelting and antistatisation.

In the case of sulphonated melamine formaldehyde resin type anionic agent, the preparation of samples for the determination of electrostatic charge consisted of fur treatment with a moistening solution comprising: 35% ethyl alcohol, 65% distilled water, followed by drying the sample at 50°C for 2 hours, followed by pressing.

From examination of samples it can be noticed that by treating them with the lubricant-antistatic composition, P_{1a}, low electrostatic charge values are recorded, coupled with synergistic effects, due to multiple possibilities for interaction between free reactive groups of protein substrate (OH, COOH, CH, NH_2) and functional groups of treatment agents, cationic, nonionic, sulphonated melamine formaldehyde, correlated with a corresponding pH value and an increased mobility of charges accumulated on the surface of wool hairs, coupled with good lubrication capacity. Also, polarity and size of electrostatic charge are dependent on the pH value. Thus the increase of positive charges given by amino groups, upon treatment of furs at acid pH, leads to an increase in affinity of keratin electrons, accompanied by an improvement in their mobility, coupled with reversal of charging the substrate with negative charges, knowing that the collagen substrate (skin) as well as fur (keratinous protein substrate) may change their electric charge depending on the pH variation.

In terms of relative humidity, its decrease leads to reabsorption of hygroscopic species on the surface of keratin and then the phenomenon of charge transportation, facilitated by treatment agents, becomes ionic, when there is also a rapid decrease in elctrostatic charge.

Pentru efectuarea unor analize comparative, s-a pregătit o serie de mostre de blană, tratate cu compoziția de lubrifiere-antistatizare P_{1a}, conform procedurii prezentate anterior, un alt amestec cu antistatizant neionic pe bază de polietilenglicol 400 (P_1), un amestec anionic, P_2 şi o serie de mostre netratate N, ca probe martor.

Antistatizantul neionic pe bază de polietilenglicol s-a pregătit prin adăugarea a 20% procente masice ale componentei neionogene în apă distilată la temperatura de 25°C, urmat apoi de umectarea, călcarea şi uscarea suportului keratinic (blana de oaie) condiționat în prealabil, pentru antiîmpâslire şi antistatizare.

În cazul antistatizantului anionic tip rășină melamino-formaldehidică sulfonată, pregătirea probelor în vederea determinărilor de încărcare electrostatică a constat din tratarea firelor de blană cu o soluție de umezire formată din: 35% alcool etilic, 65% apă distilată, urmând apoi zvântarea probei, uscarea acesteia la 50°C, timp de 2 ore, urmată de călcare.

Din examinarea probelor se observă că prin tratarea lor cu compoziția de lubrifiere-antistatizare P_{1a}, se înregistrează valori reduse ale încărcării electrostatice, corelate cu efecte de tip sinergetic, datorită posibilităților de interacțiune multiple între grupările reactive libere ale suportului proteic (OH, COOH, CH, NH_2) şi grupele funcționale ale agenților de tratare, cationici, neionici, melamino-formaldehidici sulfonați, corelate cu o valoare corespunzătoare a pH-ului şi o mobilitate mărită a sarcinilor acumulate la suprafața firelor de lână, corelate cu o capacitate bună de lubrifiere. De asemenea, polaritatea şi mărimea încărcării electrostatice sunt dependente de valoarea pH-ului. Astfel, creşterea numărului de sarcini cu încărcare pozitivă dată de grupele aminice, la tratarea blănurilor la pH acid, duce la creşterea afinității electronilor keratinei, însoțită de o îmbunătățire a mobilității lor, corelată cu inversarea încărcării suportului cu sarcini negative, ştiut fiind faptul că suportul colagenic (pielea), dar şi blana (suportul proteic keratinic) îşi pot modifica încărcarea electrică la variația de pH.

În ceea ce priveşte umiditatea relativă, scăderea acesteia conduce la o reabsorbție a speciilor higroscopice la suprafața keratinei şi atunci fenomenul de transport al sarcinilor, intermediat de agenții de tratare, devine de tip ionic, când se produce şi o scădere rapidă a încărcării electrostatice.

Using non-ionic agents (polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600) and cationic agents to make treatment products with combined antifelting-antistatic effect leads to an increase in density of ionic species.

Further addition of quaternary ammonium salts can lead to additional cationisation of the substrate (fur and/or skin). Basically, a cationic reactant adsorption occurs on the skin and fur surface, therefore a positive charging. Quaternary ammonium salt (hexadecyl trimethyl ammonium bromide) is retained and adsorbed on the keratinous fiber surface, due to hydrophobic and Coulomb interactions, as a result of possible reactions between groups SH, NH_2, CH_2 of keratin and salt-free CH_3 groups.

Concerning polyethylene glycol 400 and polyethylene glycol 600, the two interact both with the keratinous substrate and with cationic and non-ionogenic agents respectively, by formation of hydrogen bridges and van der Waals physical links, enhancing the lubrication capacity and electrostatic discharge.

The data presented in Tables 1 and 2 show low values of electrostatic charges and surface resistivity of the lubricant-antistatic composition (P_1 and P_{1a}), compared with untreated samples (N) and with samples treated using an antistatisation solution based on sulphonated melamine formaldehyde resin (P_2).

P_2 anionic product, sulphonated melamine resin, has a linear structure of its macromolecular oligomer construction, which enables it to adopt a particular conformation in aqueous solution, favourable to the interaction both with the microstructure of fur dermis and the keratinous structure of wool hairs, providing the desired antistatic effect, as confirmed by the significantly reduced values of electrostatic charge capacity shown in Table 1 and Table 2 compared with the untreated sample, but is still higher than the lubricant-antistatic composition P_1 and P_{1a}, containing polyethylene glycol 400 and polyethylene glycol 600. In addition, the existence of additional components from the category of quaternary ammonium salts and ethoxy isodecanol polyglycol ether (another non-ionogen) in the composition of P_{1a} mixture provides a pronounced synergism found in significantly lower values of electrostatic charge and surface resistivity, presented in Tables 1 and 2.

Utilizarea agenților neionici (polietilenglicol 400, polietilenglicol 600), respectiv cationici pentru realizarea produselor de tratare cu efect combinat de antiîmpâslire-antistatizare, conduce la o mărire a densității speciilor ionice.

Adaosul suplimentar al sărurilor cuaternare de amoniu poate conduce la o cationizare suplimentară a suportului (blană şi/sau piele). Practic se produce o adsorbție a reactantului cationic la suprafața pielii, respectiv a blănii, deci o încărcare cu sarcini pozitive. Sarea cuaternară de amoniu (bromura de hexadeciltrimetil amoniu) este reținută şi adsorbită pe suprafața fibrelor keratinice datorită interacțiunilor de tip hidrofob şi Coulombian, ca urmare a unor posibile reacții între grupările SH, NH_2, CH_2 ale keratinei şi grupările CH_3 libere din sare.

În ceea ce priveşte polietilenglicol 400, respectiv polietilenglicol 600, cei doi interacționează atât cu suportul keratinic, cât şi cu agenții cationici, respectiv neionogeni, prin formare de punți de hidrogen, respectiv de legături fizice de tip van der Waals, sporind atât capacitatea de lubrifiere, cât şi cea de descărcare electrostatică.

Datele prezentate în Tabelele 1 şi 2 arată valori reduse ale încărcării electrostatice şi ale rezistivității de suprafață a compoziției de lubrifiere-antistatizare (P_1 şi P_{1a}), comparativ cu mostrele netratate (N), respectiv tratate cu o soluție de antistatizare pe bază de rășină melamino-formaldehidică sulfonată (P_2).

Produsul anionic P_2, de tip rășină melaminică sulfonată, prezintă o structură liniară a edificiului său macromolecular oligomer, fapt care îi permite adoptarea unei conformații particulare în soluție apoasă, favorabilă interacției atât cu microstructura dermei blănurilor, cât şi cu structura keratinică a firului de lână, conferind astfel efectul antistatic dorit, aspect confirmat şi de valorile sensibil reduse ale capacității de încărcare electrostatică prezentate în Tabelul 1 şi în Tabelul 2 comparativ cu proba netratată, dar mai mari totuşi comparativ cu compoziția de lubrifiere-antistatizare P_1 şi P_{1a}, ce conțin polietilenglicol 400 şi polietilenglicol 600. În plus, existența în compoziția amestecului P_{1a} a unor componente suplimentare din categoria sărurilor cuaternare de amoniu, precum şi a unui etoxi izodecanol poliglicol eter (un alt neionogen) conferă un sinergism pronunțat regăsit în valorile sensibil mai reduse ale încărcării electrostatice şi ale rezistivității de suprafață, aşa cum sunt ele prezentate în Tabelele 1 şi 2.

Table 1: Electrostatic charge of samples treated with the antifelting-antistatisation composition (P_1), sample treated with anionic antistatic agent (P_2) and N untreated sample (control)
Tabelul 1: Valoarea încărcării electrostatice pentru probele tratate cu compoziție de antiîmpâslire-antistatizare (P_1), proba tratată cu antistatizant anionic (P_2) şi proba netratată N (martor)

Sample *Proba*	Electrostatic charging [KV/m] *Încărcarea electrostatică [KV/m]*				Sample N (control) *Proba N (martor)*
	P_2				
	With acid treatment *Cu tratament acid* (P_2+AF+ROH)		Without acid treatment *Fără tratament acid* (P_2+H_2O)		
	1:1	1:2	1:3	1:5	
P_1 0.190, scale/*scala* 0.3k	0.4 scale/*scala* 1k	0.57 scale/*scala* 1k	0.245 scale/*scala* 0.3k	0.3 scale/*scala* 0.3k	0.85 scale/*scala* 3k
P_1 0.192, scale/*scala* 0.3k	0.41 scale/*scala* 1k	0.58 scale/*scala* 1k	0.247 scale/*scala* 0.3k	0.32 scale/*scala* 0.3k	0.87 scale/*scala* 3k
P_1 0.191, scale/*scala* 0.3k	0.4 scale/*scala* 1k	0.57 scale/*scala* 1k	0.245 scale/*scala* 0.3k	0.3 scale/*scala* 0.3k	0.85 scale/*scala* 3k
P_1 0.190, scale/*scala* 0.3k	0.43 scale/*scala* 1k	0.57 scale/*scala* 1k	0.243 scale/*scala* 0.3k	0.35 scale/*scala* 0.3k	0.86 scale/*scala* 3k
P_1 0.193, scale/*scala* 0.3k	0.4 scale/*scala* 1k	0.57 scale/*scala* 1k	0.245 scale/*scala* 0.3k	0.3 scale/*scala* 0.3k	0.85 scale/*scala* 3k
P_1 mean/*mediu* 0.190, scale/*scala* 0.3k	Mean/*mediu*, scale/*scala* 1k, 0.408	Mean/*mediu*, scale/*scala* 1k, 0.572	Mean/*mediu*, scale/*scala* 0.3k 0.245	Mean/*mediu*, scale/*scala* 0.3k 0.314	N mean/*mediu*, scale/*scala* 3k, 0.856
P_{1a} 0.150, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-
P_{1a} 0.145, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-
P_{1a} 0.150, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-
P_{1a} 0.148, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-
P_{1a} 0.150, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-
P_{1a} mean/*mediu* 0.149, scale/*scala* 0.3k	-	-	-	-	-

Note: P_1 – composition with polyglycol 400, P_{1a} – composition with polyglycol 600, AF – formic acid, ROH – alcohol, N – without prior treatment (control), P_2 – anionic sulphonate mixture.
Notă: P_1 – compoziție cu poliglicol 400, P_{1a} – compoziție cu poliglicol 600, AF – acid formic, ROH – alcool, N – fără tratament anterior (martor), P_2 – amestec sulfonat anionic.

Table 2: Surface electric resistivity values of fur hairs treated with antifelting-antistatic composition compared with fur hairs treated with anionic antistatic agent and with untreated fur hairs respectively
Tabelul 2: Valorile rezistivității electrice de suprafață a firelor de blană tratate cu compoziția de antiîmpâslire-antistatizare comparativ cu firele de blană tratate cu antistatizant anionic, respectiv cu fire de blană netratate

P_1	Surface resistivity *Rezistivitatea de suprafață* [Ω/m^2]		Sample N (control) *Proba N (martor)*
	P_{1a}	P_2	
$5.49\ 10^8$	$5.39\ 10^8$	$2.22\ 10^9$	$4.60\ 10^{11}$
$5.45\ 10^8$	$5.35\ 10^8$	$2.24\ 10^9$	$4.55\ 10^{11}$
$5.49\ 10^8$	$5.37\ 10^8$	$2.22\ 10^9$	$4.62\ 10^{11}$
$5.52\ 10^8$	$5.39\ 10^8$	$2.25\ 10^9$	$4.60\ 10^{11}$
$5.49\ 10^8$	$5.40\ 10^8$	$2.20\ 10^9$	$4.60\ 10^{11}$
$P_{1\ mean/mediu}=5.49\ 10^8$	$P_{1a\ mean/mediu} = 5.38\ 10^8$	$P_{2\ mean/mediu} = 2.23\ 10^9$	$N_{mean/mediu} = 4.59\ 10^{11}$

CONCLUSIONS

By applying antifelting-antistatic treatment on keratinous substrates (natural furs), the following were noticed:

- A short batching-mixing time of treatment formulation components using an ultrasonic bath with 700 W power and working frequency of 35 kHz.
- Obtaining a synergistic antifelting-antistatic effect using non-ionogenic agents from the polyethylene glycol class (polyethylene glycol 400, polyethylene glycol 600) and ethoxy isodecanol polyglycol ether, in combination with cationic agents from the quaternary ammonium salts category such as hexadecyl trimethyl ammonium bromide.
- Obtaining a permanent lubrication-antistatisation effect due to polarization and strong links with the hydrophobic surface of the epicuticular layer of keratin in the presence of the cationic agent coupled with the increase of surface conductivity (surface resistivity) due to the presence of ethoxy groups, of the ethoxy isodecanol polyglycol ether type of non-ionogenic agent used to prepare the product (surface conductivity

CONCLUZII

Prin aplicarea tratamentului de antiîmpâslire-antistatizare pe suporturile cu conținut keratinic (blănuri naturale) s-au putut observa următoarele:

- O durată redusă de dozare-amestecare a componenților rețetei de tratare prin utilizarea unei băi de ultrasonare cu puterea de lucru de 700 W şi frecvența de lucru de 35 KHz.
- Obținerea unui efect sinergetic de antiîmpâslire-antistatizare prin folosirea agenților neionogeni din clasa polietilenglicolilor (polietilenglicol 400, polietilenglicol 600) şi a neionogenilor de tip poliglicol eter etoxi izodecanol, în combinație cu agenți cationici din categoria săruri cuaternare de amoniu tip bromură de hexadecil-trimetil amoniu.
- Obținerea unui efect permanent de lubrifiere-antistatizare datorită polarizării şi legăturilor puternice cu suprafața hidrofobă a stratului epicuticular al keratinei în prezența agentului cationic corelate cu creşterea conductivității de suprafață (rezistivității de suprafață) datorită prezenței grupelor etoxi, ale agentului neionogen de tip izodecanol etoxi-poliglicol eter, folosit la prepararea produsului (conductivitatea

increases with increasing ethoxylation).

- Large protein substrate coverage of (fur hairs), which provides optimum lubrication, and therefore, high antifelting effect correlated with increased antistatic effect.
- Low foaming tendency of lubrication-antistatic composition.

Acknowledgments

The study was conducted in the project E ! 3905/ FURFELT, contract 270E/2008, Innovation Programme, Module 5.

de suprafață creşte odată cu creşterea gradului de etoxilare).

- Capacitate mare de acoperire a suportului proteic (firelor de blană), care asigură o lubrifiere optimă, deci un efect antiîmpâslire ridicat corelat cu un efect mărit de antistatizare.
- Tendință redusă de spumare a compoziției de lubrifiere-antistatizare.

Mențiune

Studiul a fost realizat în cadrul proiectului E ! 3905/FURFELT, contract 270E/2008, Programul Inovare, Modulul 5.

REFERENCES

1. Electrostatic Discharge Association, ESD Association Advisory for Electrostatic Discharge Terminology, ESEADV-**1994**, Rome, New York.
2. Tarlea, M.M., Grigore, C., Bojin, D., Duruian, M., "Equipment and Process for Bovine Leather Finishing in an Electrostatic Field", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 2.
3. Palmgren, C.M., U.S. Patent No. 6395149/**28.05.2002**.
4. Horvath, T., Berta, I., Static Elimination: Electrostatic Application and Electrostatic Application Series, Research Studies Press, Letchworth, England, **1982**, 24-26.
5. Baran, J.R., Jr., Fansler, D.D., European Patent WO **20.03.2008**/033988 A1.
6. Mckinnon, A.J., Vivian, A.J., Rankin, D.A., U.S. Patent No. 4671884/**9.06.1987**.
7. La Rosa, M., Uhlherr, A., Schiesser, C.H., Moody, K., Bohun, R., Drummond, C.J., *Langmuir*, 20(4), **2004**, 1375-1385.
8. Lunn, A.C., Evans, R.E., "The electrostatic properties of Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, **1977**, 549.
9. Rath, H., Lehrbuch der Textilchemie, 3rd Edition, **1972**, 340.
10. European Patent Application - 88300118.2, A 61 K 7/06, **8.01.1988**.
11. Clairol Inc., New York, U.S. Patent No. 4818245/**4.04.1989**.
12. Jachowicz, J., Wis-Surel, G., Wolfram, S., Directional Triboelectric Effect in Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, 54 (7), **1984**, 492.
13. De Boos, A.G., Finnimore, E.D., "The Determination of Ionic Surfactants on Wool", *Tens. Deterg.*, 19, **1982**, 262.
14. U.S. Patent No. 0011150 A1/**2.02.2006**.
15. Gaidau, C., Miu, L., Bratulescu, V., Schiopu, D., Dinu, O., Making and Testing Leather and Furs Intended for Medical Use, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2005**, 5, 3.
16. Lewis, D.M., U.S. Patent No. 3968146/**6.07.1976**.
17. Bitlisli, B.O., Karavana, H.A., Basaran, B., Isik, N.O., The Effects of Different Tanning Agents on some Properties of Medical Sheepskins, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3.
18. Kaufman, B., U.S. Patent No. 3986830/**19.10.1976**.
19. Dupre, F.C. et al., U.S. Patent No. 6369171/**9.04.2002**.
20. Dollinger, G. et al., U.S. Patent No. 3954633/**4.05.1976**.
21. Jansen, B., U.S. Patent No. 0244591 A1/**3.11.2005**.
22. D'Aquino, A., D'Elia, G., Naviglio, B., Seggiani, M., Tomaselli, M., Vitolo, S., "Synthetic Organic Tannage Based on Melamine Resin and THPS Development of a Semi-industrial Scale Process for High-Quality Bovine Upper Leather",

J. Soc. Leath. Tech. Chem., 87 (5), **2003**, 189-197.
23. Kaya, I., Yildirim, M., "Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties", *Synth. Met.*, 159, **2009**, 1572-1582.
24. Voigt, B., McQueen, D.H., Peliskova, M., Rozhkova, N., "Electrical and Mechanical Properties of Melamine-Formaldehyde-Based Laminates with Shungite Filler, Published Online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), *Polym. Compos.*, **2005**, 552-562.
25. Deselnicu, V., Arca, E., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., "Alternative Process for Tanning Leather", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4.

BIODEGRADABLE MATERIALS – SOME UNTOLD TALES OF FICTION AND CONSUMER HIGH EXPECTATIONS!

MATERIALELE BIODEGRADABILE – ASPECTE NEREALISTE ŞI AŞTEPTĂRILE MARI ALE CONSUMATORILOR!

Ioannis IOANNIDIS*

Me-Med Consultants for Leather Industry, 23 Aristodimou St., Athens, Greece, email: ioannidisioa@gmail.com

BIODEGRADABLE MATERIALS – SOME UNTOLD TALES OF FICTION AND CONSUMER HIGH EXPECTATIONS!

ABSTRACT. Sustainability and «green chemistry» are the modern Industry principal drivers at a global scale for new products generation, created with the incorporation from their conception of a «cradle-to-cradle» life cycle approach and eco-design - as «grave» and «burial» can no longer be considered a viable or rational approach to waste management. In response to this emerging market need the term or label «biodegradable», as demonstrated here with real examples, has often been misused by small companies and reputable brand names alike for leathers and leather products in an attempt to promote product eco-friendliness. Degradability testing, as hitherto applied for leathers and leather articles, is critically reviewed and abandoning of the term biodegradable is proposed as an inaccurate claim, seldom tested with any reliability and often misleading the consumer; this, in turn, ought to be substituted by product lifecycle metrics of: (i) Biobased content (ii) «Cradle-to-cradle» Life-Cycle-impact for the product and its specific uses, that, however, is only possible if the primary product is fully retraceable – a target far from being realistic at the moment for the leather supply chain - and (iii) Durability and serviceability, as per Eco-index internal benchmarking tool guidelines.

KEY WORDS: leather, biodegradability, compostability, eco, life cycle, bioplastics.

MATERIALELE BIODEGRADABILE – ASPECTE NEREALISTE ŞI AŞTEPTĂRILE MARI ALE CONSUMATORILOR!

REZUMAT. Sustenabilitatea şi „chimia verde” sunt principalele forţe conducătoare ale industriei moderne la scară mondială pentru generarea de produse noi, create prin încorporarea, încă de la concepţia lor, pe durata ciclului de viaţă a unui eco-design de tip „de la origine la origine” – dat fiind că depozitarea la groapa de gunoi nu mai poate fi considerată o abordare viabilă sau raţională cu privire la gestionarea deşeurilor. Ca răspuns la această nouă nevoie a pieţii, termenul de „biodegradabil”, după cum se demonstrează aici, cu exemple reale, a fost deseori utilizat în mod abuziv, atât de către companiile mici, cât şi de cele cu renume, pentru piei şi produse din piele în încercarea de a promova produsele eco-prietenoase. Testarea degradabilităţii, aşa cum a fost aplicată până acum pentru piei şi articole din piele, este analizată din punct de vedere critic, propunându-se renunţarea la termenul „biodegradabil”, deoarece este inexact, rareori testat cu metode fiabile şi de multe ori înşelător pentru consumatori; acest termen, la rândul său, ar trebui înlocuit cu standarde de măsurare a ciclului de viaţă al produselor: (i) conţinutul de materiale bio, (ii) impactul ciclului de viaţă de tip „de la origine la origine” pentru produs şi utilizările sale specifice, care, însă, este posibil doar în cazul în care se poate găsi sursa produsului primar – o ţintă departe de a fi realistă în acest moment pentru lanţul de aprovizionare cu piele – şi (iii) durabilitatea şi uşurinţa întreţinerii, conform liniilor directoare interne ale instrumentului de evaluare comparativă Eco-Index.

CUVINTE CHEIE: piele, biodegradabilitate, compostabilitate, eco, ciclu de viaţă, materiale bioplastice.

LES MATÉRIAUX BIODÉGRADABLES – QUELQUES HISTOIRES DE FICTION ET LES HAUTES EXIGENCES DES CONSOMMATEURS!

RÉSUMÉ. La durabilité et la «chimie verte» sont les principales forces motrices de l'industrie moderne à l'échelle mondiale pour générer de nouveaux produits, créés en intégrant, dès leur conception, une approche du cycle de vie et une éco-conception «du berceau au berceau» - étant donné que la «tombe» ne peut plus être considérée comme une approche viable ou rationnelle concernant la gestion des déchets. En réponse à ce nouveau besoin du marché, le terme ou l'étiquette «biodégradable», comme on demontre ici à l'aide des exemples réels, a souvent été impropre utilisée, à la fois par les petites entreprises et par ceux qui ont une réputation, pour les cuirs et les produits en cuir en essayant de promouvoir les produits respectueux de l'environnement. L'essai de dégradabilité, comme cela a été appliquée jusqu'à présent pour les cuirs et les produits en cuir, est analysé critiquement, en proposant d'abandonner le terme «biodégradable» car il est incorrect, et rarement testé à l'aide des méthodes fiables et souvent trompeux pour les consommateurs ; ce terme, à son tour, serait remplacé par les indicateurs du cycle de vie des produits: (i) la teneur en matière organique, (ii) l'impact du cycle de vie «du berceau au berceau» pour le produit et ses utilisations spécifiques, qui, cependant, est seulement possible si on peut trouver la source du produit primaire – loin d'être un objectif réaliste à ce moment pour la chaîne d'approvisionnement de cuir – et (iii) la durabilité et la facilité d'entretien, selon les lignes directrices internes de l'outil d'analyse comparative Eco-Index.

MOTS CLÉS: cuir, biodégradabilité, compostabilité, eco, cycle de vie, matériaux bioplastiques.

INTRODUCTION – THE UNDERLYING INDUSTRIAL NEED

Sustainability and green chemistry for some, eco-friendliness for others, are the modern industry principal drivers at a global scale for new products generation, created with the incorporation from their conception of a «cradle-to-cradle» life cycle approach – as «grave»

INTRODUCERE – NEVOILE FUNDAMENTALE ALE INDUSTRIEI

Sustenabilitatea şi «chimia verde» pentru unii sau chimia eco-prietenoasă pentru alţii reprezintă principalele forţe conducătoare ale industriei moderne la scară mondială pentru generarea de produse noi, create prin încorporarea, încă de la concepţia lor, pe

* *Correspondence to: Ioannis IOANNIDIS, 23 Aristodimou, Athens, GR 10676, Greece, email: ioannidisioa@gmail.com*

and «burial» can no longer be considered a viable or rational approach to waste management .

Moreover, in the packaging/package waste directive (94/62/EU), requirements for recyclable packages are set; biological recycling is one of the acceptable methods. By using biological treatment techniques according to EN 13432, the respective goals in the European Parliament and the Council's directive 94/62/EU can be fulfilled.

A clear and undisputable witness of the emerging industrial need as above is the growth of the eco-certification market, as well as the bundle of a plethora of internal eco-benchmarking tools that indeed aim at incorporating metric estimates of the environmental impact of products and process; the most recent probably the most reliable tool coming from the Outdoor Industries' Associations in USA is the Eco-Index [1].

durata ciclului de viaţă a eco-designului de tip „de la origine la origine” – dat fiind că depozitarea la groapa de gunoi nu mai poate fi considerată o abordare viabilă sau raţională privind gestionarea deşeurilor.

Mai mult decât atât, în directiva privind deşeurile de ambalaje (94/62/UE), se stabilesc cerinţele pentru ambalaje reciclabile; reciclarea biologică este una dintre metodele acceptabile. Prin utilizarea unor tehnici de tratare biologică conform EN 13432,pot fi îndeplinite obiectivele vizate de directiva 94/62/UE a Parlamentului şi a Consiliului European.

O dovadă clară şi de necontestat a necesităţii industriale menţionate mai sus este creşterea pieţei de eco-certificare, precum şi mulţimea de instrumente interne de evaluare comparativă a nivelului ecologic, care într-adevăr vizează încorporarea estimărilor metrice ale impactului produselor şi proceselor asupra mediului; cel mai recent şi, probabil, cel mai de încredere instrument, provenind de la Outdoor Industries' Associations din Statele Unite ale Americii, este Eco-Index [1].

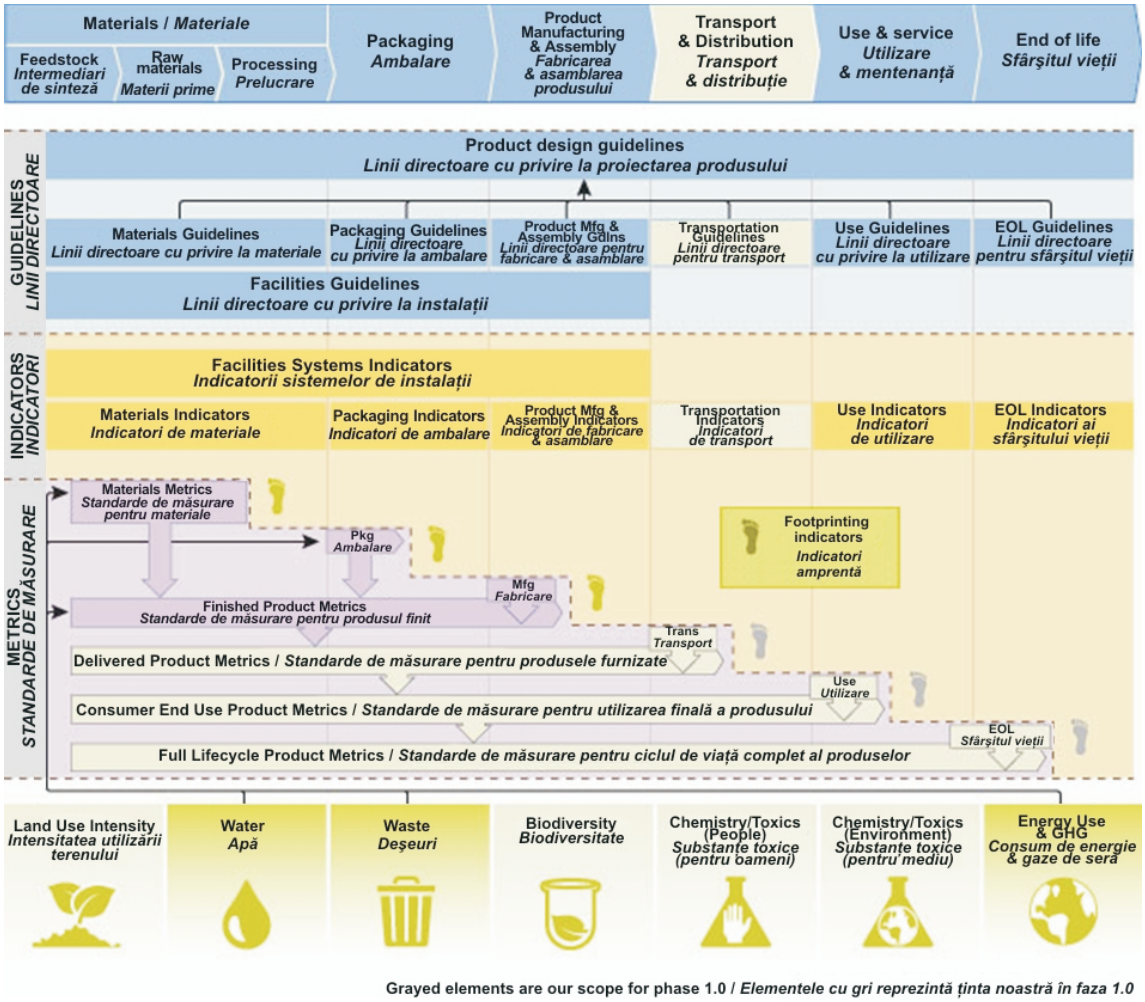


Figure 1. Eco-Index structural elements – β-version [1]

Figura 1. Elementele structurale ale instrumentului Eco-Index – versiunea β [1]

However – inevitably some might say – there has been confusion in the definition, but also extensive misuse of the term biodegradable as a marketing edge.

Such unfounded claims for oxo-fragmentable plastics (100% biodegradable eco- or green bags) recently ended up in court [2] presented to the consumer as 100% biodegradable, when the attributed fast fragmentation during testing obtained through additives – often metal catalysts of plastic fragmentation induced by heat or ultraviolet irradiation – was not followed by mineralisation and biodegradation.

Along these lines there is a continuing attempt aiming at promoting what is allegedly resourced from natural or/and renewable – indifferently fast or slow – organic materials as biodegradable and often 100% biodegradable. A good example of this misleading campaign is the promotion of vegetable tannins and vegetable tanned leathers as easier biodegradable and ecological products.

The following list [3] of indicative biodegradation rates should be considered only critically before accepting any claims:

- Cotton rags, 1-5 months;
- Paper, 2-5 months;
- Rope, 3-14 months;
- Orange peels, 6 months;
- Wool socks, 1 to 5 years;
- Cigarette filters, 1 to 12 years;
- Tetrapaks, (plastics composite) milk cartons, 5 years;
- Leather shoes, 25 to 40 years;
- Nylon fabric, 30 to 40 years;
- Plastic bags, 10-20 years;
- Plastic 6-pack holder rings, 450 years;
- Styrofoam cup,1-100 years;
- Banana peel, 2-10 days.

IS BIODEGRADABILITY A PRODUCT LIFECYCLE METRIC?

Most recently the Bioplastic Council on their position paper for oxo-biodegradables [4] dismissed the use of both terms as unfounded or misleading, as there is no such unique and standardised specification and testing method to prove them. Indeed, there is a long list of National and International standards and testing methods that can merely support claims for

Cu toate acestea – în mod inevitabil, ar putea spune unii – a existat o confuzie cu privire la definirea, dar şi în utilizarea abuzivă a termenului „biodegradabil” ca un avantaj în activitatea de marketing.

Astfel de declarații nefondate pentru materialele plastice oxo-fragmentabile (pungi ecologice 100% biodegradabile) au ajuns recent în instanță [2], prezentând consumatorilor produsele ca fiind 100% biodegradabile, când, în realitate, fragmentarea rapidă atribuită în timpul testării, obținută prin aditivi – adesea catalizatori metalici de fragmentare a plasticului indusă de căldură sau de iradiere cu ultraviolete – nu a fost urmată de mineralizare şi biodegradare.

În mod similar, există o încercare continuă care vizează promovarea a ceea ce se presupune că provine din materiale organice naturale sau/şi regenerabile – rapid sau lent – ca fiind produse biodegradabile şi deseori 100% biodegradabile. Un bun exemplu al unei astfel de campanii este promovarea înşelătoare a taninurilor vegetale şi a pielii tăbăcite vegetal ca produse mai uşor biodegradabile şi ecologice.

Lista de mai jos [3] a gradelor orientative de biodegradare ar trebui să fie luate în considerare doar din punct de vedere critic, înainte de a accepta orice declarație:

- Cârpe din bumbac, 1-5 luni;
- Hârtie, 2-5 luni;
- Sfoară, 3-14 luni;
- Coajă de portocală, 6 luni;
- Ciorapi de lână, 1-5 ani;
- Filtre de țigări, 1-12 ani;
- Tetrapak, (materiale plastice compozite) cutii de carton pentru lapte, 5 ani;
- Încălțăminte din piele, 25-40 ani;
- Nailon, 30-40 ani;
- Pungi din plastic, 10-20 ani;
- Inele din plastic pentru ambalarea băuturilor (pachet de 6 bucăți), 450 ani;
- Pahare din polistiren, 1-100 ani;
- Coajă de banană, 2-10 zile.

POATE FI BIODEGRADABILITATEA O MĂSURĂ A CICLULUI DE VIAȚĂ AL PRODUSULUI?

Foarte recent, documentul de poziție al Bioplastics Council (Consiliul Materialelor Plastice Biodegradabile) cu privire la materialele oxo-biodegradabile [4] a respins utilizarea ambilor termeni, considerând că sunt neîntemeiați sau că induc în eroare, deoarece nu există niciun fel de specificații unice şi standardizate sau metodă de testare pentru a le demonstra veridicitatea. Într-adevăr, există

biodegradability under specific end-of-life conditions.

Not all materials biodegrade under all biodegradation testing conditions applied!

EN, ASTM and DIN relevant standards exist primarily for plastics and polymers and it is evident that labeling, although linked to biodegradability under specific testing conditions, shall certify compostable, not biodegradable products. As of 2008, accepted industry standard specifications are: ASTM D6400, ASTM D6868, ASTM D7081, ISO 17088, EN13432 or EN1995.

A clear witness of this is that EN 14995 is addressing all four of the following characteristics for the plastic materials tested:

- biodegradability,
- disintegration during biological treatment,
- effect on the biological treatment process and
- effect on the quality of the resulting compost.

Standard testing according to EN 13432 comprises the tests detailed below.

Characterisation of the Material

Components potentially dangerous to the environment or important for the biological treatment identified, e.g. heavy metals, carbon / hydrogen / nitrogen contents and identification of polymers and additives.

Aerobic Biodegradability Testing

Aerobic biodegradability testing, during optimal conditions according to one of the following methods in which the amount of carbon dioxide produced is measured: (i) aerobic (with oxygen) aquatic biodegradation according to ISO 14852, or (ii) aerobic small scale composting according to ISO 14855-1. Biodegradability tests can be completed with the determination of biomass and carbon balance.

Disintegration Test

To prove that the material / product is disintegrated into small fragments not possible to sieve through a 2 mm sieve. Industrially compostable waste is tested according to ISO 20200 or ISO 16929. Small scale (home) compostable waste is tested according to SP method 4148.

o listă lungă de standarde naționale şi internaționale şi metode de testare care pot doar sprijini afirmațiile legate de biodegradabilitate în condiții specifice pentru sfârşitul vieții produsului.

Nu toate materialele sunt biodegradabile în toate condițiile de testare a biodegradării!

Standardele relevante EN, ASTM şi DIN există în primul rând pentru mase plastice şi polimeri şi este evident că etichetarea, deşi legată de biodegradabilitate în condiții de testare specifice, trebuie să certifice produsele compostabile, nu cele biodegradabile. Începând cu anul 2008, specificațiile standard acceptate în industrie sunt: ASTM D6400, ASTM D6868, ASTM D7081, ISO 17088, EN 13432 sau EN 1995.

O dovadă clară a acestui fapt este aceea că standardul EN 14995 abordează toate cele patru caracteristici pentru materialele plastice testate:

- biodegradabilitatea,
- dezintegrarea în timpul tratamentului biologic,
- efectul asupra procesului de tratare biologică şi
- efectul asupra calității compostului rezultat.

Testarea standard conform EN 13432 cuprinde testele detaliate mai jos.

Caracterizarea materialului

Componentele potențial periculoase pentru mediu sau importante pentru tratamentul biologic identificat, de exemplu, conținutul de metale grele, carbon / hidrogen / azot şi identificarea polimerilor şi a aditivilor.

Testarea biodegradabilității aerobice

Testarea biodegradabilității aerobice, în condiții optime, conform uneia din următoarele metode în care se măsoară cantitatea de dioxid de carbon produsă: (i) biodegradare în mediul acvatic pe cale aerobă (cu oxigen) în conformitate cu ISO 14852, sau (ii) compostare pe cale aerobă la scară mică, în conformitate cu ISO 14855-1. Testele de biodegradabilitate se pot completa cu determinarea biomasei şi bilanțul cu privire la emisiile de dioxid de carbon.

Testul de dezintegrare

Pentru a dovedi că materialul / produsul se dezintegrează în fragmente mici care nu trec printr-o sită cu ochiuri de 2 mm. Deşeurile compostabile la nivel industrial sunt testate în conformitate cu ISO 20200 sau ISO 16929. Deşeurile compostabile la scară redusă (menajere) sunt testate în conformitate cu metoda SP 4148.

Eco-toxicological Impact on Mature Compost

The compost derived from the disintegration test is composted to maturity. After that, its effect on water- or soil-living organisms is eco-toxicologically tested. The tests can be performed on higher plants according to OECD guideline 208 + Annex E in EN 13432.

The Standard (EN 13432) is very similar to the ASTM D6002, except that it has pass/fail specifications built into it. The key specification is the requirement of >90% biodegradability for blends, copolymers etc., as measured by ISO 14855 (controlled composting) test method.

In a nutshell, EN 13432 tests assess the rate of disintegration and aerobic biodegradation during a model composting process, the value and utility of the resulting humus with eco-toxicological means and the absence of high content of restricted metals. It is not the appropriate protocol for assessing anaerobic biodegradability (e.g. valorisation of waste for biogas generation), whereas the eco-toxicity assessment remains an issue.

IS A NATURAL ALSO A BIODEGRADABLE MATERIAL? BIOBASED MATERIALS' CONTENT

On the other hand, recently and in order to impede growing false communication to the consumer of biodegradability, as well as restrain the ever increasing smearing campaign of truly natural materials, EPA and ASTM have stipulated a definition for biobased materials, often applied as raw materials for the manufacture of natural and synthetic products / compositions, namely:

«Biobased is an organic material in which carbon is derived from a renewable resource via biological processes. Biobased materials include all plant and animal mass derived from CO_2 recently fixed via photosynthesis, per definition a renewable source.»

The biobased content of modern products can be objectively measured by ASTMD6866 Standard method using mass spectrometric analysis. In hybrid products that contain both natural resourced and synthetic materials USDA is setting a quota % limit value as a threshold for a product to be labeled «biobased».

Maybe some – reiterate, some! – allegedly natural products (e.g. tannins, enzymes, colourants etc.) can then be rationally and objectively categorised as biobased; this, in turn, does not equal to these

Impactul eco-toxicologic asupra compostului maturat

Compostul provenit din testul de dezintegrare este adus la maturare. După aceea, efectul său asupra organismelor din apă sau din sol este testat din punct de vedere eco-toxicologic. Testele pot fi efectuate pe plantele superioare, conform liniei directoare OCDE 208 + Anexa E în EN 13432.

Standardul (EN 13432) este foarte asemănător cu ASTM D6002, cu excepția faptului că încorporează specificații de aprobare/respingere. Specificația cheie este exigența unei biodegradabilități de >90% pentru amestecuri, copolimeri etc., măsurată prin metoda ISO 14855 (compostare controlată).

Într-un cuvânt, testele EN 13432 evaluează rata de dezintegrare şi biodegradarea pe cale aerobă în timpul unui proces de compostare de probă, valoarea şi utilitatea humusului rezultat cu mijloace eco-toxicologice şi lipsa de conținut ridicat de metale restricționate. Acesta nu este protocolul adecvat pentru evaluarea biodegradabilității pe cale anaerobă (de exemplu, valorificarea de deşeuri pentru generarea de biogaz), în timp ce evaluarea eco-toxicității rămâne o problemă.

UN MATERIAL NATURAL ESTE ŞI BIODEGRADABIL? CONȚINUTUL MATERIALELOR BIO

Pe de altă parte, recent, în scopul de a împiedica răspândirea informațiilor false cu privire la biodegradabilitate către consumatori, precum şi pentru a opri campania de defăimare a materialelor cu adevărat naturale, care ia din ce în ce mai multă amploare, EPA şi ASTM prevăd o definiție pentru materiale bio, adesea utilizate ca materii prime pentru fabricarea de produse/compoziții naturale şi sintetice, şi anume:

„Materialul bio este un material organic în care carbonul provine dintr-o resursă regenerabilă, prin intermediul proceselor biologice. Materialele bio includ materie vegetală şi animală provenită din CO_2 fixat recent prin fotosinteză, fiind, prin definiție, o sursă regenerabilă."

Conținutul bio al produselor moderne poate fi măsurat în mod obiectiv prin metoda standard ASTMD6866, folosind analiza prin spectrometria de masă. În produsele hibrid care conțin atât resurse naturale, cât şi materiale sintetice USDA stabileşte o valoare limită de cotă % ca un prag pe care trebuie să-l treacă un produs pentru a fi etichetat „bio".

Poate că abia atunci unele – repet, unele! – produse aşa-zise naturale (de exemplu, taninuri, enzime, coloranți, etc.) pot fi, în mod rațional şi obiectiv, calificate drept bio; ceea ce nu înseamnă că aceste molecule s-au dovedit a

molecules been proven biodegradable, or compostable. Compostability depends very much upon their structural and microtoxicity properties and quite often the lability of components poorly fixed in the product under examination. Testing by applying EN 14995, EN 13432, ASTM, D6400 or ASTM D6868 may verify product labeling as compostable under specific conditions.

ARE BIODEGRADABLE PRODUCTS SERVICEABLE AND DURABLE?

Durability and serviceability are key attributes required by the consumer to avoid waste and littering of the environment, as well as for economic and company prestige related reasons. Service and use indicators have been included in the Eco-index tool, as well as durability related parameters incorporated in ECOLABEL, whereas other certification schemes foresee increasingly stringent limits regarding bio-availability of metals and fastness of other chemicals (dyes) upon contact and use.

«Easy care» as an added value has boosted «Green Chemistry» development of polymers, resins and reactive dyes, used in anti-soiling and hydrophobisation systems of various consumer products.

Moreover, often biopolymers show poor mechanical strength and resistance to microbiological or city micropollutants attack, and, therefore, their stabilisation and structural or/and surface modification is necessary. Good examples are collagenic based biomaterials, leather, and paper.

Durable and easy-care consumer goods and materials, products of sustainable manufacture, are usually robust and persistent in the environment under normal composting conditions. A measurable life expectation in city polluted microenvironments of 75-100 years is not unreasonable.

The trade-off in this case can only be avoided with advanced waste treatment and recovery technologies, e.g. fungal biomass bio-leaching, bio-adsorption and bio-conversion.

MISLEADING OR FALSE COMMUNICATION OF BIODEGRADABILITY – CONSUMER PROTECTION

Two tribunal cases, notably won by Antitrust authorities in Australia and in Italy, have already

fi biodegradabile sau compostabile. Compostabilitatea depinde foarte mult de proprietățile lor structurale şi de microtoxicitate, şi destul de des, de labilitatea componentelor slab fixate în produsul supus examinării. Testarea prin aplicarea metodelor EN 14995, EN 13432, ASTM, D6400 sau ASTM D6868 poate verifica etichetarea cu termenul „compostabil” a produsului în condiții specifice.

PRODUSELE BIODEGRADABILE SUNT DURABILE ŞI UŞOR DE ÎNTREȚINUT?

Durabilitatea şi uşurința întreținerii sunt atribute cheie cerute de consumator pentru a evita deşeurile şi poluarea mediului, precum şi din motive economice şi legate de prestigiul firmei. Întreținerea şi indicatorii de utilizare au fost incluşi în instrumentul Eco-Index, precum şi parametrii referitori la durabilitate încorporați în eticheta ecologică, în timp ce alte sisteme de certificare prevăd limite din ce în ce mai stricte cu privire la bio-disponibilitatea metalelor şi rezistența altor substanțe chimice (coloranți) la contact şi utilizare.

Conceptul „uşor de întreținut” ca valoare adăugată a stimulat dezvoltarea de polimeri, rășini şi vopsele reactive prin intermediul „chimiei verzi”, utilizate în sisteme anti-murdărire şi sisteme de hidrofobizare a diverselor produse de consum.

În plus, deseori biopolimerii prezintă rezistență mecanică slabă şi rezistență insuficientă la atacul microbiologic sau al micropoluanților urbani, şi, prin urmare, este necesară stabilizarea acestora şi modificarea structurală şi/sau a suprafeței. Biomaterialele pe bază de colagen, pielea şi hârtia reprezintă exemple bune în acest sens.

Bunurile şi materialele de consum durabile şi uşor de întreținut, obținute prin intermediul producției sustenabile, sunt, de obicei, rezistente şi persistente în mediu, în condiții normale de compostare. O speranță de viață măsurabilă, de 75-100 de ani, în micromediile urbane poluate, este rezonabilă.

În acest caz, compromisul poate fi evitat doar prin tratarea avansată a deşeurilor şi prin tehnologii de recuperare, de exemplu, bio-extracția, bio-adsorbția şi bio-conversia biomasei fungice.

INFORMAȚII FALSE SAU NEÎNTEMEIATE PRIVIND BIODEGRADABILITATEA – PROTECȚIA CONSUMATORULUI

Două cazuri juridice, câştigate de către autoritățile din Australia şi din Italia, au sancționat deja distribuirea

sanctioned the distribution of 100% degradable shopping bags (Coop in Italy: PE with pro-oxidant additives [2]).

In the mean time the U.S. Federal Trade Commission (FTC) [5] has advised companies "that unqualified biodegradable claims are acceptable only if they have scientific evidence that their product will completely decompose within a reasonably short period of time under customary methods of disposal."

Additionally, the U.S. National Advertising Division (NAD) of the Council of Better Business Bureaus recommends that advertisers discontinue claims such as "100% oxo-biodegradable" because such statements incorrectly suggest that a plastic will quickly or completely biodegrade with the help of these additives [6]. NAD and FTC have taken action against companies using the additive technology for "oxo-biodegradables" and using the word "biodegradable" for marketing purposes that have made false and unsubstantiated claims [7].

However, false or unqualified communications of biodegradability or unsubstantiated comparative advertising continues harming the Industry and the consumer.

Inevitably, the only real gatekeepers are consumers' organisations and Trade's Associations.

Examples of false or misleading communication are given below.

Coop bags (Italy)

«New Coop bags, 100% degradable. To be useful also to nature».

Tribunal case concluded in 2005 [2] with the company being sanctioned on the grounds misleading and comparative advertisement (Coop shopping PE + Additives bags).

A similar case also concluded in a similar manner in Australia.

Biodegradable shoes: www.ecotoe.com

«Our Bella shoe, Sherpa boot and Heather sandal are both biodegradable (apart from the metal buckle on the Heather sandal which you have to cut off if you are putting them in the compost). It costs a lot (15,000 Euros) to test biodegradability to the European standard; we know the materials we have used are biodegradable and natural but over the next year we are going to put a worn shoe into a controlled compost

de pungi de cumpărături 100% degradabile (Coop, Italia: PE cu aditivi pro-oxidanți [2]).

Între timp Comisia Federală pentru Comerț (Federal Trade Commission – FTC) [5] a informat companiile „că declarațiile neîntemeiate cu privire la biodegradabilitate sunt acceptabile numai în cazul în care dispun de dovezi ştiinţifice că produsul lor se va descompune complet într-un termen rezonabil, în conformitate cu metodele obişnuite de eliminare a deşeurilor."

În plus, National Advertising Division (NAD) a Consiliului Better Business Bureaus din Statele Unite recomandă ca agențiile de publicitate să renunțe la declarații precum „100% oxo-biodegradabil", deoarece astfel de declarații sugerează, în mod incorect, că un articol din plastic se va biodegrada rapid sau complet cu ajutorul acestor aditivi [6]. NAD şi FTC au luat măsuri împotriva companiilor care utilizează tehnologia cu aditivi pentru „oxo-biodegradabile" şi care folosesc cuvântul „biodegradabil" în scopuri de marketing, care au făcut afirmații false şi nefondate [7].

Cu toate acestea, informațiile false sau neîntemeiate cu privire la biodegradabilitate sau publicitatea comparativă nefondată continuă să afecteze industria şi consumatorii.

Inevitabil, singurii „gardieni" reali sunt organizațiile consumatorilor şi asociațiile profesionale.

În continuare sunt prezentate exemple de informații neîntemeiate sau care induc în eroare.

Pungile Coop (Italia)

„Noile pungi Coop, 100% degradabile. Pentru a fi util şi naturii".

Cazul s-a încheiat în 2005 [2], compania fiind sancționată pe motiv de înşelătorie şi publicitate comparativă (pungi Coop pentru cumpărături cu PE + aditivi).

Un caz similar s-a încheiat asemănător în Australia.

Pantofi biodegradabili: www.ecotoe.com

„Produsele noastre – pantofii Bella, cizmele Sherpa şi sandalele Heather – sunt biodegradabile (în afară de catarama din metal de la sandala Heather pe care va trebui s-o tăiați dacă le puneți în compost). Testarea biodegradabilității la standard european costă foarte mult (15.000 de euro); suntem siguri că materialele pe care le-am utilizat sunt biodegradabile şi naturale, dar pe parcursul anului viitor vom pune un pantof purtat într-o „situație" de compostare controlată, vom face fotografii pe o perioadă de timp şi vom crea un

"situation", take photos over a period of time and make an animated film of it once it has finished. We have the bits and pieces to put this test together but so far we have been a little too busy making the shoes to get this project "out of the garage". Although it is quite likely to stay in the garage once it's under way anyhow. (this is taking a bit longer than planned to set up).

Our Iona textile shoe is not fully biodegradable, it is an animal free product and we have done all we can to make it environmentally friendly. The upper and lining textiles are from a great eco-ethical textile supplier and are biodegradable and made in an environmentally friendly way. We are working on the soles which are not biodegradable and use a non bio degradable adhesive... but we have a lead and are hoping to solve this. Our aim is an animal free shoe that is biodegradable.»

Unsubstantiated statements and a cinematographic methodology for monitoring biodegradation of whole shoes is mentioned with an incredible assumption that leather free shoe is animal free (that is a new Indicator) and biodegradable. Moreover, what also remains unclear for all those testing consumer goods as footwear is whether and how the shoe has aged prior to testing, through normal or field wear and tear protocol, as a lot of the chemicals in them change (see detanning, oxidation of phenols to quinones, hydrolysis of almost everything, dyestuff oxidation, migration of fatliquors and other chemical components, denaturation through wet heat impact).

Ferragamo Ecobag!

«The collection, entitled «Eco Ferragamo», feature five day bags in the Italian label's signature style - think chic, soft leather in classic shapes. The difference? These bags have undergone a tanning process that uses natural products instead of the usual, environmental unfriendly metal elements, making the leather biodegradable and water-resistant. The dyes used contain tannins made from tree bark and the linings are made from sustainable hand-woven hemp, a much greener choice than cotton.

Reassuringly, the whole process has also been certified by German institute SG-Mark who ensures that no environmentally harmful substances are used.

So you can invest in the must-have accessory of the season with a clear conscience.»

film animat când procesul va lua sfârşit. Avem tot ce ne trebuie pentru a organiza acest test, dar până acum am fost foarte ocupați cu realizarea pantofilor pentru a implementa acest proiect. Deşi este foarte probabil să rămână în stadiul de proiect, chiar dacă a fost inițiat (organizarea ne ia ceva mai mult timp decât a fost planificat inițial).

Pantoful Iona din material textil nu este complet biodegradabil, este un produs care nu conține materiale de origine animală şi am făcut tot posibilul pentru a-l face mai ecologic. Materialele textile pentru partea superioară şi căptuşeală provin de la un mare furnizor de textile eco-etice, fiind biodegradabile şi realizate într-un mod ecologic. Mai avem de lucru la tălpi, care nu sunt biodegradabile şi la care s-a aplicat un adeziv care nu este biodegradabil... dar avem un indiciu şi sperăm să rezolvăm acest lucru. Scopul nostru este să realizăm un pantof fără materiale de origine animală care să fie biodegradabil."

Declarațiile nefondate şi o metodologie cinematografică pentru monitorizarea biodegradarea pantofilor întregi sunt menționate cu presupunerea neverosimilă că pantofii care nu sunt din piele nu au în componența lor materiale de origine animală (care este un nou indicator) şi că sunt biodegradabili. Mai mult decât atât, ceea ce rămâne neclar pentru toți cei care testează bunuri de consum precum încălțămintea este dacă şi cum a îmbătrânit pantoful înainte de testare, în mod normal sau prin uzură pe teren, deoarece multe substanțe chimice din componența acestuia se schimbă (a se vedea detăbăcirea, oxidarea fenolilor în chinone, hidroliza tuturor elementelor, oxidarea coloranților, migrația emulsiilor şi a altor componente chimice, denaturarea prin impactul căldurii umede).

Ferragamo Ecobag!

„Colecția, intitulată «Eco Ferragamo», cuprinde cinci genți de zi, în stilul inconfundabil italian – piele moale, chic, în forme clasice. Diferența? Aceste genți au fost supuse unui proces de tăbăcire care foloseşte produse naturale în loc de elementele obişnuite, cu metale neprietenoase mediului, rezultând o piele biodegradabilă şi rezistentă la apă. Coloranții utilizați conțin taninuri din scoarță de copac, iar căptuşelile sunt fabricate din cânepă țesută manual, o alegere mult mai ecologică decât bumbacul.

Conferind încredere, întregul proces a fost certificat de către Institutul German SG-Mark, care se asigură că nu sunt utilizate niciun fel de substanțe dăunătoare mediului.

Aşa încât puteți investi în accesoriul indispensabil sezonului, cu conştiința curată."

- Leathers probably sourced from quality tannery in Tuscany and are full vegetable tanned calf skins. Hydrolysable tannins most probably applied for this purpose, possibly together with some modified aldehydic product.

- «All leather articles are biodegradable.» What may differ are the rate and extent of biodegradation, depending upon the conditions applied during testing, whereas it has not communicated what testing method was applied or the results of the assays.

- Vegetable tanning, as most known organic tannages, in fact do not render leather water-resistant. Instead vegetable tanned leathers are extremely hydrophilic, if a semi-metal tanning process, hydrophobic fatliquoring or/and hydrophobisation finishing had not been applied. There is nothing natural about water-repellent leather!

- SG certification does not qualify the environmental friendliness of the process (namely waste, energy / water consumption and degree of abatement) as do Ecolabel, Eco.L, EcoSure labels and partially also Environmental Performance Declaration (EPD, ICEC) and the LWG protocol / awards (BLC), but only compliance to a specific Restricted Substances List (RSL). SG-label guarantees that a leather product does not pose any health risk to human health – in simple words compliance to a RSL is certified, nothing else! Moreover, if SG certification has been granted to the product leather that does not include any limit for extractable with artificial sweat Cr, whereas the soluble tanning metals content is regulated (total <200 mg/kg), a condition, however, that does not guarantee a metal free leather or process.

- The application of natural dyes (from tree bark) highlighting another medium-high polluting technology – oligophenols – characterised by low exhaustion, high COD and isochrome value of generated wastewater, low anaerobic biodegradability of waste, poor light and dry- and wet-rub fastness of colour. This is probably also the reason the leathers were hydrophobised in dry finishing.

CONCLUSIONS

The use of the term biodegradable is de facto redundant and often misleading and ought to be

- Pieile provin, probabil, de la tăbăcăriile de calitate din Toscana şi sunt piei de viţel tăbăcite vegetal. În acest scop s-au aplicat cel mai probabil tananţi hidrolizabili, eventual împreună cu un produs aldehidic modificat.

- „Toate articolele din piele sunt biodegradabile." Rata şi gradul de biodegradare pot diferi, în funcţie de condiţiile aplicate în timpul testării, întrucât nu se comunică ce metodă de testare a fost aplicată sau care au fost rezultatele testelor.

- Tăbăcirea vegetală, ca majoritatea tăbăcirilor organice cunoscute, nu conferă pielii rezistenţă la apă. Dimpotrivă, pieile tăbăcite vegetal sunt extrem de hidrofile, în cazul în care nu se aplică un proces de tăbăcire cu metale, ungere hidrofobă şi/sau finisare de hidrofobizare. Pielea rezistentă la apă nu are nimic natural!

- Certificarea SG nu acordă procesului calificativul ecologic (şi anume deşeurile, consumul de energie/apă şi gradul de reducere), aşa cum o fac etichetele Ecolabel, Eco.L, EcoSure şi, de asemenea, parţial, Declaraţia de performanţă de mediu (EPD, ICEC) şi protocolul LWG / premiile (BLC), ci doar conformitatea cu lista de substanţe restricţionate (RSL). Eticheta SG garantează faptul că un produs din piele nu prezintă niciun risc pentru sănătatea umană – mai simplu, se atestă conformitatea cu RSL, nimic mai mult! În plus, în cazul în care s-a acordat certificarea SG unui produs din piele care nu include nicio limită pentru Cr extractibil cu soluţie de transpiraţie artificială, în timp ce se reglementează conţinutul de metale de tăbăcire solubile (total <200 mg/kg), o condiţie care, însă, nu garantează că pielea sau procesul nu conţin metale.

- Aplicarea coloranţilor naturali (din scoarţă de copac), subliniind o altă tehnologie poluantă de nivel mediu-înalt – oligofenoli – caracterizată prin epuizare redusă, un nivel ridicat al CCO şi al valorii izocromului în apele uzate generate, biodegradabilitate anaerobă scăzută a deşeurilor, rezistenţă slabă a culorii la lumină şi la frecare uscată şi umedă. Acesta este, probabil, motivul pentru care pieile au fost hidrofobizate la finisarea suprafeţei.

CONCLUZII

Utilizarea termenului biodegradabil este de facto redundantă şi deseori înşelătoare şi trebuie să fie înlocuită

substituted by product lifecycle metrics of:

- Biobased content;
- «Cradle-to-cradle» Life-Cycle-impact for the product and its specific uses, which is only possible if the primary product is fully retraceable;
- Durability and serviceability, as per Eco-index internal benchmarking tool guidelines.

Biobased raw materials sourced from fast renewable agricultural and biomass feedstocks are the foundations of sustainable eco-friendly recyclable products manufacture, which can compete and capture markets currently dominated by products of the petrochemical industry.

On the other hand, misleading and comparative anedafic promotion, as for example myths still propagated by entrepreneurs for the various types of stabilisation chemistries applicable in leather and shoe components' manufacture - particularly when complete LCA studies' results have become available to the truly measurable product impact - ought to stop or be penalised.

Finally, a campaign for educating the public about the seemingly clean and natural, in conjunction to its service-use and end-of-life is well due, as marketing campaigns based on inconclusive scientific data at best and in most cases on (un)-reasonable assumptions have already handicapped enough the chemical industry and consumer goods' producers.

cu standarde de măsurare a ciclului de viață al produsului:

- Conținut bio;
- Impactul ciclului de viață de tip „de la origine la origine” pentru produs şi utilizările sale specifice, care, însă, este posibil doar în cazul în care se poate găsi sursa produsului primar;
- Durabilitatea şi uşurința efectuării întreținerii, conform liniilor directoare interne ale instrumentului de evaluare comparativă Eco-Index.

Materiile prime bio obținute din materii prime regenerabile rapid din agricultură şi biomasă reprezintă bazele fabricării de produse durabile, eco-prietenoase şi reciclabile, care pot concura şi atrage interesul pe piețele dominate în prezent de produse ale industriei petrochimice.

Pe de altă parte, trebuie să se oprească sau să se penalizeze promovarea înşelătoare şi comparativă, de exemplu, miturile propagate de către antreprenori pentru diferitele tipuri de chimii de stabilizare aplicabile în fabricarea pielii şi a elementelor pentru încălțăminte – mai ales în condițiile în care rezultatele unor studii complete LCA au devenit disponibile pentru impactul de produs cu adevărat măsurabil.

În cele din urmă, se cere o campanie pentru educarea publicului despre produsele aparent curate şi naturale, coroborată cu întreținerea în timpul utilizării şi sfârşitul vieții, întrucât campaniile de marketing bazate pe date ştiințifice neconcludente, în cel mai bun caz, şi în majoritatea cazurilor bazate pe ipoteze (ne)rezonabile au dezavantajat deja suficient industria chimică şi producătorii de bunuri de consum.

REFERENCES

1. http://www.europeanoutdoorsustainability.org/system/files/Framework%202.6.pdf
2. *Italian Official Gazette*, No. 2, 30 Jan. **2006**.
3. http://www.worldwise.com/biodegradable.html
4. www.bioplasticscouncil.org, «Position paper on oxo-biodegradable and other degradable additives», January **2010**.
5. Federal Trade Commission, “Federal Trade Commission Announces Actions Against Kmart, Tender and Dyna-E Alleging Deceptive 'Biodegradable' Claims.” 9 June **2009**, accessed 19 June 2009, www.ftc.gov/opa/2009/06/kmart.shtm
6. Narayan, R., “Biodegradability – Sorting Facts and Claims”, *Bioplastics Magazine*, **2009**, 1, 29.
7. National Advertising Division, “NAD Examines Advertising for GP Plastics Corp. PolyGreen Plastic Bags Case Report”, 5 March **2009**, accessed 19 June 2009, http://www.nadreview.org/CaseReports.aspx

CHARACTERISTICS OF NATURAL RUBBER BLENDS VULCANIZED WITH ELECTRON BEAM AND MICROWAVE

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC NATURAL VULCANIZATE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ŞI MICROUNDE

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

[1]National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomiştilor St., 077125 Magurele, Romania, email: elenam_inflpr@yahoo.com

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

CHARACTERISTICS OF NATURAL RUBBER BLENDS VULCANIZED WITH ELECTRON BEAM AND MICROWAVE

ABSTRACT. This paper presents the effect of the polyfunctional monomers (PFMs) triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC), trimethylopropane trimethacrylate (TMPT) and zinc diacrylate (ZDA) on the mechanical properties of the NR (natural) rubber crosslinked by electron beam (EB) and microwave processing. The control samples were obtained by crosslinking with benzoyl peroxide in a hydraulic press at 160°C. The most effective polyfunctional monomer which led to getting the best properties was TMPT followed by ZDA. The results indicate that the application of new technologies will lead to a significant improvement in physical and mechanical properties of finished products and to optimizing the curing stage, the most important operation of the technological process for obtaining elastomeric materials.

KEY WORDS: natural rubber, cross-linking, electron beam, microwave, polyfunctional monomers.

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC NATURAL VULCANIZATE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ŞI MICROUNDE

REZUMAT. Această lucrare prezintă efectul monomerilor polifuncționali trialilcianurat (TAC), trialilizocianurat (TAIC), trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) şi diacrilat de zinc (ZDA) asupra proprietăților mecanice ale cauciucului natural (NR) reticulat prin iradiere cu electroni accelerați (EA) şi microunde (MU). Probele martor au fost obținute prin reticulare cu peroxid de benzoil la temperatura de 160°C într-o presă hidraulică. Monomerul polifuncțional care a condus la obținerea celor mai bune caracteristici a fost TMPT urmat de ZDA. Datele obținute ne indică faptul că aplicarea metodei inovative de reticulare prin iradiere cu EA şi MU va conduce la o îmbunătățire semnificativă a proprietăților fizico-mecanice ale produselor finite şi la optimizarea etapei de vulcanizare, care este cea mai importantă operație din fluxul tehnologic de obținere a materialelor elastomerice.

CUVINTE CHEIE: cauciuc natural, reticulare, peroxid, electroni accelerați, microunde, monomeri polifuncționali.

LES CARACTÉRISTIQUES DES MÉLANGES DE CAOUTCHOUC NATUREL VULCANISÉS PAR FAISCEAU D'ELECTRONS ET MICRO-ONDES

RÉSUMÉ. Cet article présente l'effet des monomères polyfonctionnels triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC), triméthyl-propane-triméthacrylate (TMPT) et diacrylate de zinc (ZDA) sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel (NR) réticulé par irradiation avec des électrons accélérés (EA) et avec des micro-ondes (MO). Les échantillons de contrôle ont été obtenus à l'aide de réticulation par peroxyde de benzoyle à une température de 160°C dans une presse hydraulique. Le monomère polyfonctionnel qui a conduit à l'obtention des meilleures caractéristiques a été TMPT suivi de ZDA. Les données indiquent que l'application de la méthode novatrice de réticulation par irradiation avec EA et MO conduira à une amélioration significative des propriétés physiques et mécaniques des produits finis et d'optimiser la phase de vulcanisation, qui est l'opération la plus importante du processus technologique d'obtention des matériaux élastomèriques.

MOTS CLÉS: caoutchouc naturel, réticulation, peroxyde, électrons accélérés, micro-ondes, monomères polyfonctionnels.

INTRODUCTION

Vulcanisation is the process by means of which rubber blend is changed from essentially a plastic material to either an elastic or a hard material. There are several possibilities for the crosslinking of rubber. Sulphur vulcanisation was the first to be discovered and still is today's most common cure system. Other

INTRODUCERE

Vulcanizarea este procesul prin care amestecul de cauciuc este transformat dintr-un material plastic într-unul cu proprietăți elastice sau într-un material dur. Există mai multe posibilități de reticulare a cauciucului. Vulcanizarea cu sulf a fost prima metodă de reticulare descoperită şi în prezent este încă cea mai cunoscută.

[*] *Correspondence to Elena MANAILA, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomiştilor St., 077125 Magurele, Romania, email: elenam_inflpr@yahoo.com*

vulcanisation systems, i.e. peroxides, ultraviolet light, resins, etc. were later discovered and gained more importance with the progressive development of synthetic rubbers [1]. Radiation technology (electron beam, microwave, gamma rays) has emerged as one of the foremost techniques for the processing of rubber materials and has many advantages over other conventional methods [2]. Electron beam (EB) vulcanization has demonstrated extremely positive results compared to the conventional curing system such as: no polymer degradation due to high temperature, as EB cross-linking occurs at room temperature, no oxidative degeneration in polymers as observed in classical cross-linking, direct cross-linking by C-C linkage by EB, extremely strong bonds, high degree of cross-linking, extremely short curing cycles, very high productivity, perfect for thin products, lower material waste [3, 4]. The advantages of using microwaves (MW) can be summarized as follows: rapid energy transfer, volumetric and selective heating, very high heating rate [5-7]. However, the radiation cross-linking of NR was not used in larger technical applications because of the high cost of irradiation to bring about vulcanization and the low quality of products from the radiation cross-linked NR. The radiation cross-linking of NR became an industrial process when the radiation dose decreased with the use of some sensitizers. Reported papers suggest that appropriate polyfunctional monomers (PFMs) in polymer matrix [8-10] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [11-14].

The main idea of this paper is to combine the effects of EB irradiation, MW heating and PFMs in order to reduce the required electron beam dose level and to improve the natural rubber properties. We chose to study natural rubber, due to its numerous applications. For example, between 65% and 70% of the total production of natural rubber is used as raw material for car tires [15].

Alte sisteme de reticulare, precum cele bazate pe utilizarea peroxizilor, a radiației ultraviolet, a rășinilor etc., au fost descoperite ulterior şi au câştigat o mai mare importanță odată cu dezvoltarea progresivă a cauciucurilor sintetice [1]. Tehnologia de reticulare cu radiații (electroni accelerați, microunde, radiații gamma) a apărut ca o alternativă la tehnicile obişnuite utilizate pentru prelucrarea materialelor din cauciuc şi prezintă multe avantaje față de acestea [2]. Vulcanizarea cu electroni accelerați (EA) a condus la obținerea unor rezultate superioare comparativ cu tehnicile convenționale de vulcanizare deoarece: polimerul nu mai este degradat datorită temperaturilor înalte deoarece reticularea cu EA are loc la temperatura camerei, nu mai are loc degenerarea oxidativă observată în reticularea clasică, se realizează legături C-C care sunt foarte puternice, un grad mare de reticulare, ciclurile de reticulare sunt extrem de scurte, productivitatea este foarte mare, se pretează foarte bine la tratarea produselor subțiri, pierderea de material este foarte mică [3, 4]. Avantajele utilizării microundelor (MU) sunt următoarele: transfer rapid de energie, încălzire selectivă şi în volum, randament mare de încălzire [5-7]. Cu toate acestea, vulcanizarea cauciucului natural (NR) cu ajutorul radiațiilor nu s-a utilizat pe scară largă datorită costurilor mari legate de procesul de iradiere, dar şi datorită calităților slabe ale produselor conferite de tratamentul cu radiații. Vulcanizarea cu radiații a NR a devenit un proces industrial atunci când, prin utilizarea unor sensibilizatori, doza de radiații a scăzut. Literatura de specialitate sugerează că utilizarea unor monomeri polifuncționali (MP) adecvați [8-10] poate conduce atât la scăderea dozei de radiații, cât şi la obținerea proprietăților fizice dorite [11-14].

Ideea acestei lucrări este aceea de a combina efectele iradierii cu EA, a încălzirii cu MU şi a utilizării MP pentru a reduce doza de iradiere cu EA şi pentru a aduce îmbunătățiri semnificative proprietăților produselor din cauciuc natural. Am ales pentru acest studiu cauciucul natural, datorită numeroaselor lui aplicații. Pentru exemplificare, amintim doar că între 65 % şi 70 % din producția totală de cauciuc natural este folosită ca materie primă pentru producerea anvelopelor de maşini [15].

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used in the study:

- natural rubber Crep 1X (Mooney viscosity is 74

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

În studiu s-au utilizat următoarele materiale:

- cauciucul natural Crep (vâscozitatea Mooney

ML_{1+4} at 100°C, 0.32% volatile materials content, 0.38% nitrogen content, 0.22% percentage of ash, 0.021% impurities content);

- triallylcyanurate TAC DL 70 (2% percentage of ash, density 1.34 g/cm^3, 30% active synthetic silica);
- triallylisocyanurate TAIC DL 70C (pH 2.6, density 1.34 g/cm^3);
- trimethylopropane-trimethacrylate TMPT DL 75 (22% percentage of ash, pH 9.2, density 1.36 g/cm^3, 75 ± 3% active ingredient);
- zinc-diacrylate ZDA GR 75 (75 ± 3% active ingredient, density 1.23 g/cm^3);
- dibenzoyl peroxide Perkadox 14-40B (1.60 g/cm^3 density, 3,8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH=7).

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. For preparation of NR with polyfunctional monomers, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 100 phr NR and 3 phr polyfunctional monomers (TAC, TAIC, TMPT and ZDA respectively). Process variables: temperature 25-50°C, friction 1:1.1, and total blending time 5 min. Plates required for physico-mechanical tests were obtained by pressing in a hydraulic press at 110 ± 5°C and 150 MPa. Dibenzoyl peroxide vulcanized samples ware prepared similarly to the experimental ones with the following specifications: 8 phr of dibenzoyl peroxide as vulcanizing agent was added and the blend vulcanization was achieved in a hydraulic press at 160°C; the vulcanization time was measured by means of Monsanto Rheometer.

Experimental Installations and Sample Irradiation

The rubber samples were subjected to the following vulcanization methods:

- Conventional vulcanization with benzoyl peroxide (BP-V) at 160°C and 150 MPa by using an electrical hydraulic presser;
- EB vulcanization (EB-V) and EB+MW vulcanization (EB+MW-V) with an experimental installation that permits separate and successive or simultaneous EB and MW processing.

The experimental installation consists mainly of the following units: an accelerated electron beam

74 ML_{1+4} la 100°C, conținutul de materii volatile 0,32%, conținutul de azot 0,38%, conținutul de cenuşă 0,22%, conținutul de impurități 0,021%);

- trialilcianurat TAC DL 70 (conținutul de cenuşă 26%, densitate 1,34 g/cm^3, conține agent activ 70% şi silice activă 30%);
- trialilizocianurat TAIC DL 70 (densitate 1,34 g/cm^3, pH 2,6);
- trimetilpropan-trimetacrilat TMPT DL 75 (conținutul de cenuşă 22%, densitate 1,36 g/cm^3, conține agent activ 75 ± 3%, pH 9,2);
- diacrilat de zinc ZDA GR 75 (conține agent activ 75 ± 3%, densitate 1,23 g/cm^3);
- peroxidul de benzoil Perkadox 14-40B-GB (densitate 1,60 g/cm^3, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator cu încălzire electrică. Pentru obținerea amestecurilor de cauciuc natural cu monomeri polifuncționali, materialele componente au fost adăugate în următoarea ordine: 100 phr NR şi 3 phr monomer polifuncțional (TAC, TAIC, TMPT şi respectiv ZDA). Parametrii procesului au fost: temperatura 25-50°C, fricția 1:1:1, timpul total de amestecare 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea determinărilor fizico-mecanice s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice la 110 ± 5°C şi 150 MPa. Probele martor pentru vulcanizarea cu peroxid de benzoil au fost obținute în mod similar cu obținerea probelor pentru iradiere, cu următoarea diferență: s-au adăugat 8 phr peroxid de benzoil ca agent de vulcanizare şi probele au fost vulcanizate într-o presă hidraulică la 160°C; timpul de vulcanizare a fost determinat cu ajutorul reometrului Monsanto.

Instalațiile experimentale şi iradierea probelor

Problele de cauciuc au fost supuse următoarelor metode de vulcanizare:

- Vulcanizarea clasică cu peroxid de benzoil (PB-V) la temperatura de 160°C şi presiune de 150 MPa, utilizând o presă hidraulică electrică.
- Vulcanizarea cu EA (EA-V) şi vulcanizarea cu EA+MU (EA+MU-V), utilizând o instalație experimentală care permite iradierea separată şi succesivă sau simultană cu EA şi MU.

Instalația experimentală are următoarele componente principale: o sursă de EA, o sursă de MU

source, a microwave source of 2.45 GHz and a multimode rectangular cavity used as reaction chamber. As accelerated electron beam source is used the electron accelerator ILU-6M of 1.8 MeV and 10.8 kW output power. It is placed at Electrical Project and Research Institute from Bucharest, Romania. The ILU-6M is a resonator-type accelerator, operating at 1155 MHz. This accelerator generates electron beam pulses of 0.375 ms duration, up to 0.32 A current peak intensity and up to 6 mA mean current intensity. The cross-sectional size of the scanned EB at the ILU-6M vacuum window exit is 1100 mm x 65 mm. The EB effects are related to the absorbed dose (D), expressed in Gray or J kg^{-1}. The single pass dose with conveyor under the ILU-6M scanner is adjustable from 12.5 kGy to 50 kGy. For EB and EB+MW treatments the rubber samples were cut as compressed sheets of 2 mm thick in the polyethylene foils to minimize oxidation. The layers of three sandwiched sheets were irradiated by repeatedly passing on a conveyor under the ILU-6M scanner.

Figure 1 presents the photograph of sandwiched rubber sheets under EB scanner of ILU-6M.

de 2,45 GHz şi o cavitate rectangulară multimod, utilizată drept cameră de reacție. Ca sursă de EA s-a folosit acceleratorul de electroni ILU-6M cu energia de 1,8 MeV şi puterea de 10,8 kW. Acesta se află la Institutul de Proiectare si Cercetare Electrică din Bucureşti, România. ILU-6M este un accelerator de tip rezonator, care operează la 1155 MHz şi care generează un fascicol pulsat de electroni cu durata pulsului de 0,375 ms până la o intensitate a curentului de vârf de 0,32 A şi o intensitate medie a curentului de 6 mA. Secțiunea transversală a fascicolului de EA scanat la fereastra de ieşire este de 1100 mm x 65 mm. Efectele EA sunt corelate cu doza absorbită (D), exprimată în Gray sau J kg^{-1}. Doza absorbită pe o singură trecere a conveiorului prin fascicol se poate ajusta în intervalul 12,5 kGy până la 50 kGy. Pentru a fi tratate cu EA sau EA+MU, probele de cauciuc s-au tăiat în foi de 2 mm grosime, între care s-au pus foi de polietilenă pentru a minimiza oxidarea. Straturi de câte trei foi s-au iradiat prin trecerea repetată a acestora cu ajutorul conveiorului pe sub fascicolul scanat de EA generat de acceleratorul ILU-6M.

În Figura 1 este prezentată fotografia probelor de cauciuc - sandwich, aflate pe conveiorul acceleratorului chiar în momentul în care acesta se află în trecere prin fascicol.

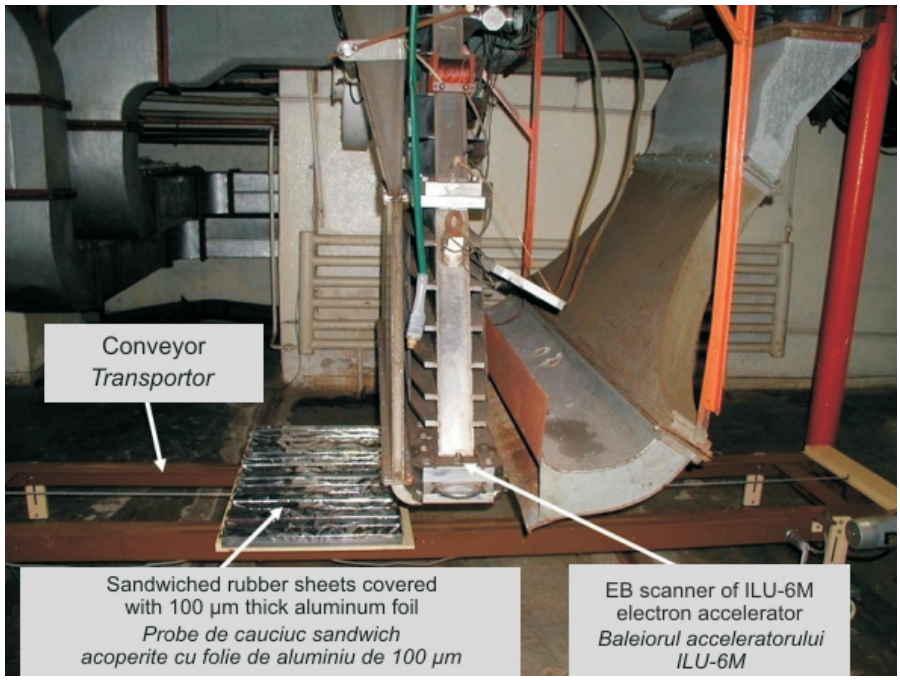


Figure 1. Photograph of sandwiched rubber sheets under EB scanner of ILU-6M
Figura 1. Fotografia probelor de cauciuc - sandwich aflate sub baleiorul acceleratorului ILU-6M

Mechanical Properties

The tensile strength was measured on dumb-bell shaped specimen according to ISO 37/2005. Tear strength was performed according to SR EN 12771/2003 using angular test pieces (type II). The testing of samples was carried out with the testing speed 460 mm/min. at room temperature with a Schoppler machine. Elasticity was evaluated with a Schob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Polyfunctional monomers are effective on modification of polymer material by crosslinking. Generally speaking, there are two factors which affect the functionality of polyfunctional monomers in polymer: one is the unsaturation of polyfunctional monomers and the other is the solubility of polyfunctional monomers in polymer [16]. The polyfunctional monomers can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition. These polyfunctional monomers can be grouped according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties. Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate, methacrylate, or maleimide functionality). Type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. Monomeric forms include allyl – containing cyanurates, isocyanurates and phthalates. For elastomers with high reactivity or high unsaturation levels such natural rubber, type I is best suited for increasing tensile strength, modulus and minimizing compression set. For elastomers with lower reactivity or a fully saturated structure such as chlorinated polyethylene, type II may be best to improve physical-mechanical properties [17, 18].

In our study we used four polyfunctional monomers: TAC (triallylcyanurate) and TAIC (triallylisocyanurate) of type I, and TMPT (trimethylopropane trimethacrylate) and ZDA (zinc diacrylate) of type II.

The EB and EB + MW irradiation methods, applied to the above mentioned rubber types, is based on our research reported in [6], that demonstrated an

Determinarea proprietăților mecanice

Rezistența la rupere a fost măsurată utilizând epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2005. Rezistența la sfâşiere a fost efectuată conform SR EN 12771/2003 utilizând epruvete unghiulare (tip II). Determinările au fost efectuate cu viteza de testare de 460 mm/min. la temperatura camerei cu un aparat Schoppler. Elasticitatea a fost evaluată cu un aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Monomerii polifuncționali sunt eficienți atunci când se doreşte modificarea unui material polimeric prin reticulare. Se cunosc doi factori care pot afecta funcționalitatea MP în polimer. Aceştia sunt nesaturarea MP şi solubilitatea lui în polimer [16]. MP pot participa activ într-un număr de mecanisme de reacție radicalice, incluzând grefarea şi adiția radicalică. Aceşti monomeri polifuncționali pot fi clasificați, în funcție de influența pe care o au asupra cineticii reacțiilor sau proprietăților fizico-mecanice. Monomerii polifuncționali de tipul I sunt puternic reactivi şi conduc atât la creşterea vitezei de reticulare, cât şi la creşterea gradului de reticulare (sunt de tip acrilat, metacrilat sau maleimide). Monomerii polifuncționali de tipul II sunt cei bazați pe pozițiile reactive ale grupării alil şi care cresc doar gradul de reticulare. Tipurile de monomeri care includ grupări alil – conțin cianurați, izocianurați şi ftalați. În cazul elastomerilor cu reactivitate mare sau un grad mare de nesaturare, cum este cazul cauciucului natural, tipul I de MP este cel mai potrivit pentru că îmbunătățeşte rezistența la rupere, modulul şi reduce deformarea permanentă la compresie. Pentru elastomerii cu reactivitate scăzută sau având o structură saturată cum ar fi polietilena clorurată, MP de tipul II sunt cei mai potriviți pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice [17, 18].

În cazul studiului nostru am utilizat patru MP: doi de tipul I, respectiv TAC (trialilcianurat) şi TAIC (trialilizocianurat) şi doi de tipul II, respectiv TMPT (trimetilpropan-trimetacrilat) şi ZDA (acrilat de zinc).

Metoda de iradiere combinată cu EA şi MU a probelor de cauciuc de tipul celor menționate mai sus are la bază studii efectuate anterior [6], care au

important reduction of EB absorbed dose by MW additional use to EB energy.

The mechanical properties of samples are summarized in Tables 1-4.

demonstrat o reducere semnificativă a dozei de EA prin utilizarea adițională a energiei MU la cea a EA.

Proprietățile mecanice ale probelor supuse unui astfel de tratament sunt sintetizate în Tabelele 1-4.

Table 1: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TAC
Tabelul 1: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TAC

Mechanical characteristics *Caracteristici mecanice*	BP vulcanization *Vulcanizare cu PB*	EB vulcanization *Vulcanizare cu EA*		EB+MW vulcanization *Vulcanizare combinată EA+MU*
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % *Elasticitate, %*	50	44	44	42
100% Modulus, N/mm^2 *Modulul 100%, , N/mm^2*	-	0.3	0.4	0.19
Tensile strength, N/mm^2 *Rezistența la rupere, N/mm^2*	0.9	0.8	0.9	4.6
Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	87	487	300	935
Residual elongation, % *Alungirea remanentă, %*	5	15	8	19
Tear strength, N/mm *Rezistența la sfâșiere, N/mm*	2	9.5	14.5	11

Table 2: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TAIC
Tabelul 2: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TAIC

Mechanical characteristics *Caracteristici mecanice*	BP vulcanization *Vulcanizare cu PB*	EB vulcanization *Vulcanizare cu EA*		EB+MW vulcanization *Vulcanizare combinată EA+MU*
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % *Elasticitate, %*	68	42	42	50
100% Modulus, N/mm^2 *Modulul 100%, , N/mm^2*	-	0.4	0.4	0.21
Tensile strength, N/mm^2 *Rezistența la rupere, N/mm^2*	0.96	0.7	2.2	4.8
Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	87	387	647	850
Residual elongation, % *Alungirea remanentă, %*	9	11	13	15
Tear strength, N/mm *Rezistența la sfâșiere, N/mm*	2.5	7	13	13

Table 3: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TMPT
Tabelul 3: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TMPT

Mechanical characteristics *Caracteristici mecanice*	BP vulcanization *Vulcanizare cu PB*	EB vulcanization *Vulcanizare cu EA*		EB+MW vulcanization *Vulcanizare combinată EA+MU*
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % *Elasticitate, %*	68	48	53	48
100% Modulus, N/mm^2 *Modulul 100%, , N/mm^2*	-	0.4	0.4	0.29
Tensile strength, N/mm^2 *Rezistența la rupere, N/mm^2*	0.82	3.6	8.3	8.7
Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	60	673	727	785
Residual elongation, % *Alungirea remanentă, %*	3	9	7	14
Tear strength, N/mm *Rezistența la sfâşiere, N/mm*	1.39	13.5	21	13

Table 4: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+ZDA
Tabelul 4: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+ZDA

Mechanical characteristics *Caracteristici mecanice*	BP vulcanization *Vulcanizare cu PB*	EB vulcanization *Vulcanizare cu EA*		EB+MW vulcanization *Vulcanizare combinată EA+MU*
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % *Elasticitate, %*	66	46	50	50
100% Modulus, N/mm^2 *Modulul 100%, , N/mm^2*	-	0.39	0.51	0.26
Tensile strength, N/mm^2 *Rezistența la rupere, N/mm^2*	1.3	0.99	3	3.7
Elongation at break, % *Alungirea la rupere, %*	140	340	607	675
Residual elongation, % *Alungirea remanentă, %*	2	10	6	11
Tear strength, N/mm *Rezistența la sfâşiere, N/mm*	4.5	7.5	18	18

Analyzing the mechanical characteristics obtained from the EA cross-linked samples compared with those of cross-linked with peroxide mixtures in the

Analizând rezultatele caracteristicilor mecanice obținute la probele reticulate cu EA în comparație cu cele ale amestecurilor reticulate cu peroxid în prezența

presence of the same types of MP the following can be observed:

- significant improvements in tensile strength (between 130% for NR+TAIC and NR+ZDA at 10 Mrad, and 912% for NR+TMPT at 5 Mrad;

- elongation at break increases, for all polyfunctional monomers type, the smallest increase being 142% for NR+ZDA at 5 Mrad and highest 1112% for NR+TMPT at 10 Mrad;

- tear strength increases with radiation dose, (between 180% for NR+TAIC at 5 Mrad, and 1410% for NR+TMPT at 10 Mrad;

- for all samples a decrease in elasticity was noticed.

Relatively low residual elongation values indicate a good return to its original shape after applying a force, and therefore an efficient curing for all samples. In conclusion, even at a dose of 5 Mrad an efficient crosslinking of NR was achieved. The polyfunctional monomer influence on these parameters for the samples vulcanized with EB is the following: TMPT > ZDA > TAC > TAIC.

Comparing the mechanical characteristics obtained from the EA+MW cross-linked samples with those cross-linked with peroxide mixtures in the presence of the same types of MP a significant improvement can be observed in tensile strength (up to 411% for NR+TAC, 400% for NR+TAIC, 960% for NR+TMPT and 184% for NR+ZDA), in elongation at break (up to 974% for NR+TAC, 877% for NR+TAIC, 1208% for NR+TMPT and 382% for NR+ZDA) and tear strength (up to 450% for NR+TAC, 420% for NR+TAIC, 835% for TMPT and 300% for NR+ZDA). The order of influence of polyfunctional monomers on the studied parameters for EA+MW is identical to that in the case of irradiation with EA (TMPT > ZDA > TAC > TAIC).

Improved characteristics of hardened mixtures with EA and EA + MW from the hardened peroxide are due, on the one hand, to the advantages of accelerated electrons (the process is very fast, and due to high penetration power of radiation there is an effective and uniform curing), and on the other hand, to the advantages of microwave (promote a narrow distribution of the molecular masses, as the cross-linking occurs simultaneously in the bulk of material because of the microwave interaction with all material under irradiation; promote fast cross-linking processes) [3, 6]. Also, due to reduced processing time, thermal

aceloraşi tipuri de MP, se poate observa:

- îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la rupere (cu 130% pentru NR+TAIC şi NR+ZDA iradiate cu 10 Mrad, şi cu 912% pentru amestecurile NR+TMPT iradiate cu 5 Mrad);

- creşterea alungirii la rupere pentru toate amestecurile iradiate, cea mai mică creştere fiind de 142% pentru amestecurile NR+ZDA, iar cea mai mare de 1112% pentru amestecurile de NR+TMPT);

- creşterea rezistenței la sfâşiere cu doza de iradiere (cuprinsă între 180% pentru amestecul NR+TAIC iradiat cu 5 Mrad, şi cu 1410% pentru amestecul NR+TMPT iradiat cu 10 Mrad);

- scăderea elasticității pentru toate probele iradiate.

Valorile relativ scăzute ale alungirii remanente indică o foarte bună revenire la forma inițială după aplicarea unei forțe, deci o vulcanizare eficientă pentru toate probele. În concluzie, chiar şi la o doză de 5 Mrad s-a realizat o reticulare eficientă a NR. Influența monomerilor polifuncționali asupra acestor parametri pentru vulcanizarea cu EB scade în ordinea TMPT > ZDA > TAC > TAIC.

Comparând rezultatele caracteristicilor mecanice obținute pentru probele reticulate cu EA+MW şi respectiv cu peroxizi în prezența aceloraşi tipuri de MP, se observă o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la rupere (de până la 411% pentru NR+TAC, 400% pentru NR+TAIC, 960% pentru NR+TMPT şi 184% pentru NR+ZDA), a alungirii la rupere (de până la 974% pentru NR+TAC, 877% pentru NR+TAIC, 1208% pentru NR+TMPT şi 382% pentru NR+ZDA) şi a rezistenței la sfâşiere (de până la 450% pentru NR+TAC, 420% pentru NR+TAIC, 835% pentru NR+TMPT şi 300% pentru NR+ZDA). Ordinea influenței MP asupra parametrilor studiați în cazul tratamentului combinat EA+MU este identică cu cea din cazul iradierii cu EA (TMPT > ZDA > TAC > TAIC).

Îmbunătățirea caracteristicilor amestecurilor reticulate cu EA şi EA+MW față de cele reticulate cu peroxid se datorează pe de o parte avantajelor aduse de EA (procesul este foarte rapid, datorită puterii mari de penetrare a radiațiilor, are loc o vulcanizare eficientă şi uniformă în toată masa elastomerului), iar pe de altă parte avantajelor aduse de microunde (realizează o distribuție îngustă a maselor moleculare deoarece procesul de reticulare şi grefare se inițiază simultan în toată masa sistemului ca efect direct al proprietății microundelor de a interacționa cu tot volumul de material supus iradierii; realizează o accelerare a

degradation, which can occur when keeping the elastomer at high temperatures of about 160°C for 10-30 min., is removed.

Analyzing the influence of polyfunctional monomers type on characteristics, it can be seen that the best results were obtained using TMPT followed by ZDA (Type I curing coagents). Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase the rate and state of cure. Type II (TAC and TAIC) polyfunctional monomers increase only the state of cure. Also, the influence of polyfunctional monomers on the increase of the mechanical characteristics is determined by the reactivity, the number of reactive groups (functionality): TMPT has functionality three and ZDA has functionality two [17-18].

procesului de reticulare) [3, 6]. De asemenea, datorită reducerii timpului de procesare, se înlătură degradarea termică care poate apărea în cazul menținerii elastomerului la temperaturi de cca 160°C timp de 10-30 min.

Analizând influența tipului de MP asupra caracteristicilor se poate observa că cele mai bune rezultate s-au obținut prin utilizarea TMPT urmat de ZDA (coagenți de reticulare de tip I). Monomerii polifuncționali de tipul I sunt foarte reactivi şi cresc viteza şi gradul de reticulare. Monomerii polifuncționali de tipul II (TAC şi TAIC) cresc doar gradul de reticulare. De asemenea, influența monomerilor polifuncționali la creşterea proprietăților mecanice este determinată şi de reactivitatea lor, de numărul de grupe reactive: TMPT are funcționalitatea trei, iar ZDA are funcționalitatea doi [17-18].

CONCLUSIONS

The study demonstrated that mechanical properties such as tensile strength, elongation at break and tearing strength improved as a function of increased irradiation dosage and polyfunctional monomers type. Comparing mechanical parameters of the samples obtained by EB vulcanization and EB+MW vulcanization with those vulcanized with dibenzoyl peroxide, it is easy to notice a higher efficiency. Improvement in tensile strength, elongation at break and tearing strength is considerable for TMPT and ZDA (type I polyfunctional monomers) whereas only marginal improvements are seen for TAC and TAIC (type II polyfunctional monomers).

Crosslinking by EB and MW also shows a series of advantages, such as: reduced crosslinking time and power expenditure, no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature, the process is very fast and can be precisely controlled, the electron beam can be steered very easily to meet the requirements of various geometrical shapes of the products to be cured, very high productivity, perfect for thin products [3, 6].

CONCLUZII

Studiile demonstrează că proprietățile mecanice cum ar fi rezistența la rupere, alungirea la rupere şi rezistența la sfâşiere prezintă îmbunătățiri semnificative în funcție de doza de iradiere şi tipul de MP utilizat. Se poate observa cu uşurință eficiența crescută a vulcanizării cu EA şi EA+MU față de vulcanizarea cu peroxid prin compararea parametrilor mecanici ai probelor astfel vulcanizate. Îmbunătățirea rezistenței la rupere, alungirii la rupere şi rezistenței la sfâşiere este considerabilă în cazul utilizării MP de tipul I (TMPT şi ZDA) şi mai mică în cazul utilizării MP de tipul II (TAC şi TAIC).

Vulcanizarea cu EA şi MU prezintă o serie de avantaje față de vulcanizarea clasică, cum ar fi: timpul de vulcanizare redus, apariția procesului de degradare a polimerului datorită temperaturii este evitată deoarece tratamentul cu radiații are loc la temperatura camerei, procesul este foarte rapid şi poate fi precis controlat, fascicolul de EA poate fi uşor direcționat şi adaptat cerințelor geometrice şi formelor produsului care urmează a fi vulcanizat, productivitate ridicată, este foarte potrivită pentru vulcanizarea produselor subțiri [3, 6].

REFERENCES

1. Stelescu, M.D., “Characteristics of Silicone Rubber Blends”, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3.
2. Bhattacharya, A., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 371-401.

3. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm.
4. Holl, P., *Rad. Phys. and Chem.,* **1995**, 46, 46, 953-958.
5. Leprince, P., Marec, J., Plasma Technology, M. Capitelli, G. Borke (eds.), Plenum Press, New York, **1992**, 167-183.
6. Martin, D., Ighigeanu, D., Mateescu, E., Craciun, G., Ighigeanu, A., *Rad. Phys. Chem.,* **2002**, 65, 1, 63-65.
7. Martin, D., Jianu, A. and Ighigeanu, D., *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques,* **2001**, 49, 3, 542-544.
8. Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J. A., *Rad. Phys. Chem.,* **1995**, 46, 46, 979-982.
9. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 95, 435.
10. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., *Rad. Phys. Chem*., **2005**, 73, 3, 155-158.
11. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., *J. Polymer Eng.*, **2007**, 27, 3, 165-181.
12. Banik, I., Bhowmick, A.K., *Rad. Phys.Chem.,* **2000**, 58, 293-298.
13. Bhattacharya, A., *Prog.Polym. Sci.,* **2000**, 25, 371-401.
14. Bohm, G.A., Tveekrem, J.O., *Rub. Chem. Tech.*, **1982**, 55, 575-668.
15. Davidescu, C.M., Applications of Polymers (in Romanian), **1992**, Technical University of Timisoara Press, Timisoara.
16. Yunshu, X., Yoshii, F., Makuuchi, K., *J. Macromol. Sci. (Pure Appl. Chem.)*, **1995**, A32, 10, 1801-1808.
17. Henning, S.K., *Wire & Cable Technology International*, **2008**, Vol. XXXVI, No. 3.
18. Boye, W.M., Proceedings of the 57th International Wire & Cable Symposium, **2008**, 335-341.

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON SEPARATION PROCESSES INVOLVING MEMBRANES

INFLUENȚA AGENȚILOR TENSIOACTIVI ASUPRA PROCESELOR DE SEPARARE CU MEMBRANE

Demetra SIMION[1*], Olga NICULESCU[1], Carmen GAIDAU[1], Marius SIMION[2], Georgeta POPESCU[3], Ciprian CHELARU[1]

[1]INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, 93 Ion Minulescu St., postal code: 031215, Bucharest, Romania, email: demetra.simion@yahoo.com

[2]INCD ECOIND Bucharest, 90-92 Sos Panduri, Sector 5, email: ecoind@incdecoind.ro

[3]SC.CCMMM.SA, Research Center for Macromolecular Materials and Membranes, Spl. Independentei 206, 79611, Bucharest

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON SEPARATION PROCESSES INVOLVING MEMBRANES

ABSTRACT. The influence of surfactants upon the wettability of some hydrophobic microporous membranes of polysulphone was studied by determining the contact angle and the ultrafiltration rates. The water-membrane contact angle increases with roughness and changes in presence of the surfactant in aqueous solution to an extent which depends on its nature and concentration. The variations of contact angle of surfactant in aqueous solution are in good agreement with the variation of the rate of ultrafiltration solutions through membranes and with the adsorption of surfactants on polysulphone surface. The method of measuring the contact angle is simple and rapid; it may be employed in characterization of polysulphone membrane, hydrophobicity in spite of the scattering of values obtained of microporous surfaces.

KEY WORDS: surfactants, wettability, ultrafiltration, polysulphone membranes, hydrophobicity.

INFLUENȚA AGENȚILOR TENSIOACTIVI ASUPRA PROCESELOR DE SEPARARE CU MEMBRANE

REZUMAT. S-a studiat influența agenților tensioactivi asupra capacității de înmuiere a unor membrane microporoase hidrofobe din polisulfonă prin determinarea unghiului de contact şi a coeficienților de ultrafiltrare. Unghiul de contact între apă şi membrană creşte odată cu asperitatea şi se modifică în prezența agentului tensioactiv în soluție apoasă în măsura în care depinde de natura şi concentrația acestuia. Variațiile unghiului de contact al agentului tensioactiv în soluție apoasă sunt în acord cu variația coeficientului soluțiilor de ultrafiltrare cu ajutorul membranelor şi cu adsorbția agenților tensioactivi pe suprafața polisulfonei. Metoda de măsurare a unghiului de contact este simplă şi rapidă; poate fi utilizată în caracterizarea membranei din polisulfonă, a hidrofobiei în ciuda dispersiei valorilor obținute de pe suprafețele microporoase.

CUVINTE CHEIE: agenți tensioactivi, capacitate de înmuiere, ultrafiltrare, membrane din polisulfonă, hidrofobie.

L'INFLUENCE DES AGENTS TENSIOACTIFS SUR LES PROCESSUS DE SÉPARATION À L'AIDE DES MEMBRANES

RÉSUMÉ. L'influence des agents tensioactifs sur la mouillabilité des membranes hydrophobes microporeuses de polysulfone a été étudiée par la détermination de l'angle de contact et des taux d'ultrafiltration. L'angle de contact eau-membrane augmente avec la rugosité et change en présence de l'agent tensioactif en solution aqueuse dans une mesure qui dépend de sa nature et de sa concentration. Les variations d'angle de contact de l'agent tensioactif en solution aqueuse sont en bon accord avec la variation du taux de solutions d'ultrafiltration à l'aide des membranes et avec l'adsorption des agents tensioactifs sur la surface de polysulfone. La méthode de mesurer l'angle de contact est simple et rapide; elle peut être utilisé dans la caractérisation de la membrane de polysulfone, de l'hydrophobie, en dépit de la dispersion des valeurs obtenues sur les surfaces microporeuses.

MOTS CLÉS: agents tensioactifs, mouillabilité, ultrafiltration, membranes de polysulfone, hydrophobie.

INTRODUCTION

The asymmetric membranes have determined a tremendous development of separation processes involving membranes. The technologies involving membranes have interfered with the field of surfactants in the operations of conditioning and washing membranes [1]. The obtaining of asymmetric

INTRODUCERE

Membranele asimetrice au determinat o dezvoltare extraordinară a proceselor de separare cu membrane. Tehnologiile cu membrane au interacționat cu domeniul agenților tensioactivi în operațiunile de condiționare şi spălare a membranelor [1]. Obținerea membranelor asimetrice din polisulfonă prin

**Correspondence to: Demetra SIMION, INCDTP - Division: ICPI, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: demetra.simion@yahoo.com*

membranes from polysulphone by phase inversion in aprotic solvents [2, 3] may be influenced by the addition of small amounts of surfactant [4-10]. The membrane morphology and the rate of filtering water and aqueous solutions through it depend on the nature and concentration of the surfactant.

This contribution aims at establishing the effect of cationic and anionic surfactants, in particular of their concentration upon the hydrophobicity of polysulphone membranes by determining the contact angles. The data were compared to the flux of surfactant aqueous solutions through membranes and to the equilibrium adsorption isotherms of anionic (sodium dodecyl sulphate) and cationic (hexadecyl trimethyl ammonium bromide) surfactants.

The separation process can be successfully used in the treatment of wastewaters from the leather industry [11, 12].

MATERIALS AND METHODS

The asymmetric membranes were prepared from Udel-type polysulphone (PS). Membranes were prepared as flat sheets starting up with 10% and 15% polymer solution in dimethylformamide (DMF). A 200 m thick solution was cast on metallic vat and immersed in the coagulation bath (propanol). Asymmetric membranes have resulted, which have small pores on the top side (microporous layer) and large pores at the bottom, in contact with the metallic vat (macroporous layer). The surfactants used in casting DMF solutions and in aqueous solutions were: hexadecyl pyridinium bromide (HPyBr), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTABr), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HBABr), dodecyl pyridinium bromide (DoPyBr), analytical reagent and sodium oleate (NaOl), sodium stearate (NaSt), sodium dodecylsulphate (NaDoS) from Loba Feinchemie.

The anionic surfactants exhibited minima on surface tension vs. concentration curves obtained by Du Nouy method.

The solutions were prepared with water of conductivity 2.10-6 Ω^{-1} cm^{-1}. The contact angle was calculated in terms of the size of drops deposited with a

inversiune de fază în solvenți aprotici [2, 3] pot fi influențate prin adăugarea unor cantități mici de agenți tensioactivi [4-10]. Morfologia membranei şi rata de filtrare a apei şi a soluțiilor apoase prin aceasta depind de natura şi de concentrația agentului tensioactiv.

Această contribuție are ca scop stabilirea efectului agenților tensioactivi anionici şi cationici, şi în special efectul concentrației acestora asupra hidrofobei membranelor din polisulfonă prin determinarea unghiurilor de contact. Datele au fost comparate cu fluxul de soluții apoase tensioactive cu ajutorul membranelor şi cu izotermele echilibrului de adsorbție ale agenților tensioactivi anionici (sodiu dodecil sulfat) şi cationici (bromură de hexadecil-trimetil-amoniu).

Procesul de separare poate fi utilizat cu succes în epurarea apelor reziduale din industria de pielărie [11, 12].

MATERIALE ŞI METODE

Membranele asimetrice au fost pregătite din polisulfonă tip Udel (PS). Membranele au fost pregătite în foi netede cu soluție de polimer în dimetilformamidă (DMF) de 10% şi 15%. S-a turnat o soluție cu grosimea de 200 m peste cuva metalică şi s-au imersat membranele în baia de coagulare (propanol). Au rezultat membranele asimetrice, care au pori mici în partea de sus (strat microporos) şi pori mari în partea de jos, care a fost în contact cu cuva metalică (strat macroporos).

Tensioactivii utilizați la turnarea soluțiilor DMF şi a soluțiilor apoase au fost: bromură de hexadecilpiridiniu (HPyBr), bromură de hexadeciltrimetilamoniu (HTABr), bromură de amoniu hexadeciltrimetil (HBABr), bromură de dodecilpiridiniu (DoPyBr), reactiv analitic şi oleat de sodiu (NaOl), stearat de sodiu (NaSt), dodecilsulfat de sodiu (NaDoS) de la Loba Feinchemie.

Tensioactivii anionici au prezentat valori minime la tensiunea de suprafață vs. curbele concentrație obținute prin metoda Du Nouy.

Soluțiile au fost preparate cu apă de conductivitate 2,10-6 Ω^{-1} cm^{-1}. Unghiul de contact a fost calculat în funcție de dimensiunea picăturilor depuse cu o

microsyringe on the membrane surface making use of a mobile horizontal microscope with ocular micrometer. The membrane samples were attached to a glass slide using two-sided adhesive tape to keep the sample flat. All values reported are the averages of at least ten measurements taken at different locations on the surface and have a maximum error of ±20.

The ultrafiltration test was carried out on a 100 cm^3 cell at 0.3 MPa; the useful surface area of the membrane was 12.5 cm^2. The flow times of 100 cm^3 of water and surfactants solutions were determined.

The water fluxes at 0.04-0.5 MPa, through membranes were measured and the permeability of the membrane (K) determined as:

microseringă pe suprafața membranei utilizând un microscop orizontal mobil cu micrometru ocular. Probele de membrane au fost lipite pe o lamelă de sticlă cu bandă adezivă dublă pentru a menține proba netedă. Toate valorile raportate reprezintă mediile a minim zece măsurători luate în diferite locuri de pe suprafață şi au o eroare maximă de ±20.

Testul de ultrafiltrare a fost efectuat pe o celulă de 100 cm^3 la 0,3 MPa; suprafața utilă a membranei a fost de 12,5 cm^2. S-au determinat timpii de debit ai apei şi ai soluțiilor tensioactivi de 100 cm^3.

S-au măsurat fluxurile de apă de la 0,04-0,5 MPa prin membrane şi permeabilitatea membranei (K) a fost determinată după cum urmează:

$$K = \frac{J_0}{p} \tag{1}$$

where: K – permeability, J_0 – water fluxes, p – pressure variation between the initial and measured at a given time (t).

The K value listed in Table 1 represents the average of $J_0/\Delta p$ ratios (equation (1)) calculated for various pressures. The values differing with more than ±5% were discarded.

The average radius of pores, <r>, was calculated by Hagen-Poiseuille equation:

unde: K – permeabilitate, J_0 – fluxuri de apă, p – variația presiunii inițiale şi a celei măsurate la un moment dat (t).

Valoarea K prezentată în Tabelul 1 reprezintă media coeficienților $J_0/\Delta p$ (ecuația (1)), calculată pentru diferite presiuni. Valorile care diferă cu mai mult de ±5% au fost respinse.

Raza medie a porilor, <r>, a fost calculată prin ecuația Hagen-Poiseuille:

$$< r \quad (\frac{24K \quad ^2}{< V_p >})^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

where: δ stands for the membrane thickness, η for fluid viscosity and <Vp> for surface pore volume.

<Vp> was evaluated from the amount of water and methanol retained in the membrane.

The surface pore density, n, was calculated by Poiseuille equation modified for asymmetrical membranes according to Pinhole model [5, 6].

unde: δ reprezintă grosimea membranei, η viscozitatea fluidului şi <Vp> volumul porilor de suprafață.

<Vp> a fost calculat din cantitățile de apă şi metanol reținute în membrană.

Densitatea de suprafață a porilor, n, a fost calculată prin ecuația Poiseuille modificată pentru membrane asimetrice în funcție de modelul lui Pinhole [5, 6].

$$n = \frac{3 \quad K}{< r >^3} \tag{3}$$

The adsorption isotherms were recorded by batch adsorption method: 30 cm^3 of surfactant aqueous solution of various concentrations were added to about 0.1 g PS membrane. The membranes

Izotermele de adsorbție au fost înregistrate cu ajutorul metodei de adsorbție în sistem discontinuu: 30 cm^3 de soluție apoasă de agent tensioactiv de diferite concentrații s-au adăugat la aproximativ 0,1 g

were first stored and washed in warm bidistilled water until the conductivity of water after 24 hours contact with PS resumed its initial value. The change of solution concentration following adsorption was determined after 24 and 48 hours with an interferometer apparatus from Russia, model ITR-2. The conductivity was measured with a Radelkis conductometer from Hungary. The "break-points" were evidenced at 20C on the standard curves for NaDoS and HTABr at 8.10^{-3} and $9.2\ 10^{-4}$ mole/l, respectively. The values of equilibrium concentrations were recorded, after dilution, over the submicellar range.

membrană din PS. Membranele au fost mai întâi depozitate şi spălate în apă caldă bidistilată până ce conductivitatea apei a revenit la valoarea inițială după 24 de ore în contact cu PS. S-a determinat modificarea concentrației soluției în urma adsorbției după 24 şi 48 de ore, cu un aparat interferometru din Rusia, model ITR-2. Conductivitatea a fost măsurată cu un conductometru Radelkis din Ungaria. Pragurile de adsorbție au fost evidențiate la 20C pe curbele standard pentru NaDoS şi HTABr la 8.10^{-3} şi la $9.2\ 10^{-4}$ mol/l. Valorile concentrațiilor de echilibru au fost înregistrate, după diluare, în intervalul submicelar.

RESULTS AND DISCUSSIONS

At 10% PS one can note the formation of an asymmetrical membrane with cylindrical pores. At concentrations of 15% PS the microporous layer includes pores of different shape, the macroporous layer consisting of large cylindrical pores. The presence of surfactants in the polymer solution brings about modifications of membrane morphology. The membranes obtained from 10% PS and cationic surfactants exhibit cylindrical pores with smooth walls. The membranes obtained from 10% PS and anionic surfactants have pores with rough surface formed of spherules whose size is larger than those of membranes obtained without surfactants. Note the tendency of cylindrical pores to close at membrane surface. The cationic surfactants favor the formation of uniformly sized pores with smooth walls while the anionic ones yield a rather wide distribution of pore shape and size with rough surface originating in the clustering of spherical particles of different diameters. The quality of microporous layer surface could not be evaluated; an indirect method was needed.

The apparent contact angles of water of membranes prepared with different surfactants are listed in Table 1. The permeability of membrane to water is influenced by the presence of the surfactants employed in its preparation owing modifications of morphology. The K values (permeability) of membranes with 10% PS, prepared with low concentration (2-3 mole/l) of cationic surfactants

REZULTATE ŞI DISCUȚII

La 10% PS se poate observa formarea unei membrane asimetrice cu pori cilindrici. La concentrații de 15% PS stratul microporos include pori de diferite forme, stratul macroporos fiind format din pori cilindrici mari. Prezența agenților tensioactivi în soluția de polimer aduce modificări ale morfologiei membranei. Membranele obținute din 10% PS şi agenții tensioactivi cationici prezintă pori cilindrici cu pereți netezi. Membranele obținute din% PS 10 şi agenții tensioactivi anionici au pori cu suprafața aspră formată din sferule a căror dimensiune este mai mare decât cea a membranelor obținute fără agenți tensioactivi. Se observă tendința porilor cilindrici de a se închide la suprafața membranei. Agenții tensioactivi cationici favorizează formarea de pori mijlocii uniformi cu pereți netezi, în timp ce agenții anionici conferă o distribuție destul de largă a formei şi dimensiunii porilor cu suprafață aspră care provin din gruparea de particule sferice de diametre diferite. Calitatea suprafeței stratului microporos nu a putut fi evaluată; a fost necesară o metodă indirectă.

Unghiurile de contact aparent ale apei din membranele preparate cu diferiți agenți tensioactivi sunt enumerate în Tabelul 1. Permeabilitatea la apă a membranei este influențată de prezența agenților tensioactivi utilizați la pregătirea acesteia datorită modificărilor morfologiei. Valorile K (permeabilitate) ale membranelor cu 10% PS, preparate în concentrație scăzută (2-3 mol/l) din agenți tensioactivi cationici

mirror the decrease of dimensions and increase of densities of pores. The ratio of water permeability for the same surfactant, yet at different concentrations, increases in the sequence HTABr < HBABr < HPyBr.

reflectă scăderea dimensiunilor şi creşterea densităţii porilor. Raportul de permeabilitate la apă pentru acelaşi tensioactiv, dar la diferite concentraţii, creşte în secvenţa HTABr <HBABr <HPyBr.

Table 1: The characteristics of polysulphone membranes prepared with different surfactants
Tabelul 1: Caracteristicile membranelor din polisulfonă preparate cu diverşi agenţi tensioactivi

Surfactant *Agent tensioactiv*		10% PS				15% PS			
Type *Tip*	Concentration, $c \cdot 10^3$ *Concentraţie, $c \cdot 10^3$*	Contact angle of water, θ_w *Unghiul de contact al apei, ϑ_w*	Permeability, $K \cdot 10^8$ *Permeabilitate, $K \cdot 10^8$*	Average radius of pores, <r> *Raza medie a porilor, <r>*	Surface pore density, n *Densitatea de suprafaţă a porilor, n*	Contact angle of water, θ_w *Unghiul de contact al apei, ϑ_w*	Permeability, $K \cdot 10^8$ *Permeabilitate, $K \cdot 10^8$*	Average radius of pores, <r> *Raza medie a porilor, <r>*	Surface pore density, n *Densitatea de suprafaţă a porilor, n*
	mole/l *mol/l*	degrees *grade*	cm/s.Pa	cm	cm^{-2}	degrees *grade*	cm/s.Pa	cm	cm^{-2}
-	-	120.0	0.60	1.480	$5.5.10^2$	95.0	0.30	0.300	$3.3.10^3$
HPyBr	2	118.0	0.09	0.046	$2.5.10^4$	84.0	0.54	0.290	$6.9.10^2$
HBABr	2	136.4	0.44	0.004	$1.9.10^8$	71.8	1.14	0.339	$8.3.10^2$
HTABr	2	105.8	0.39	0.003	$4.1.10^8$	78.7	0.67	0.558	$1.0.10^2$
HPyBr	10	93.0	6.51	0.172	$3.6.10^4$	86.7	0.25	0.126	$4.0.10^3$
HBABr	10	80.0	21.70	0.690	$1.8.10^3$	70.0	0.24	0.086	$1.1.10^4$
HTABr	10	107.3	9.69	0.090	$3.7.10^5$	69.0	0.67	0.058	$9.8.10^4$
DoPyBr	10	93.0	56.10	1.400	$5.8.10^2$	-	-	-	-
NaOl	10	110.0	8.79	0.490	$2.1.10^3$	-	-	-	-

The membranes obtained with surfactants exhibit lower contact angles towards water than the membrane without surfactant. The values are comparable to those obtained with non-polar or weakly monopolar hydrophobic surfaces. The θ values must depend on the number, shape and distribution of pores on the microporous surface of the membrane; in case of hydrophobic substances the contact angle increases owing to the increasing of roughness and surface heterogeneity.

Quantitatively, the effect of roughness is described by the equation:

Membranele obţinute cu agenţi tensioactivi prezintă unghiuri de contact mai mici faţă de apă decât membrana fără agent tensioactiv. Valorile sunt comparabile cu cele obţinute cu suprafeţe hidrofobe non-polare sau slab monopolare. Valorile θ trebuie să depindă de numărul, forma şi distribuţia porilor de pe suprafaţa microporoasă a membranei; în cazul substanţelor hidrofobe, unghiul de contact creşte datorită creşterii rugozităţii şi a eterogenităţii suprafeţei.

Cantitativ, efectul de rugozitate este descris prin ecuaţia:

$$\cos_{app} = R \cos_{true} \quad (4)$$

where: R is the ratio of actual surface over its planar projection, θ_{app} – apparent contact angle, θ_{true} – real contact angle.

The effect of surface heterogeneity is described by Young-Dupre equation, provided that one takes account of the existence of at least two types of surface

unde: R este raportul dintre suprafaţa reală şi proiecţia sa planară, θ_{app} – unghi de contact aparent, θ_{true} – unghi de contact real.

Efectul de eterogenitate a suprafeţei este descris de ecuaţia Young-Dupre, cu condiţia să se ţină cont de existenţa a cel puţin două tipuri de suprafaţă cu

with distinct affinity towards polar liquids of fraction f_1 and f_2:

afinitate distinctă față de lichidele polare ale fracțiunilor f_1 şi f_2:

$$_{LV}\cos\ _{app} = f_1(\ _{s_1V} - \ _{s_1L}) + f_2(\ _{s_2V} - \ _{s_2L}) \quad (5)$$

where: γ stands for the tensions at liquid/vapor (LV), solid/vapor (SV) and solid/liquid (SL) interfaces.

If f_2 stands for open pore surfaces, then γ_{SV} is zero and γ_{SL} becomes γ_{LV}. Dividing equation (5) by γ_{LV} yields:

unde: γ reprezintă tensiunile de la interfețele lichid/vapori (LV), solid/vapori (SV) şi solid/lichid (SL).

Dacă f_2 reprezintă suprafețele cu pori deschişi, atunci γ_{SV} este zero şi γ_{SL} devine γ_{LV}. Divizarea ecuației (5) prin γ_{LV} are ca rezultat:

$$\cos\ _{app} = f_1\cos\ _1 - f_2 \quad (6)$$

where θ_1 is the contact angle for polar liquid of fraction f_1 and $\cos\theta_{app}$ decreases with increasing pore fraction while the apparent contact angle increases. Within the errors of the method the θ_{app} of water on microporous layer surface of the membranes increases with pore density according to equation (6). For 10% polysulphone membranes, the most obvious effect is noted for cationic surfactants in lower concentration. The anionic surfactants yield membranes of low pore density, but the values of θ_{app} remain high owing to the higher surface roughness. In the case of HTABr and HBABr ($2\cdot10^{-3}$ mole/l) one can obtain PS membranes with ultrafiltration characteristics. For 15% PS membranes, the increasing amount of polymer results in smoother surfaces, θ_{app} drops from 120 to 95.

Table 2 lists the value of apparent contact angle (θ_{app}) of aqueous surfactant solutions (at concentrations higher than critical micellar concentration (CMC) in water [4] on PS membranes prepared with various surfactants. The aqueous solutions of surfactants lower the θ_{app} and increase the wettability of membrane surface towards water. θ_{app} is higher for the anionic surfactant solutions than for the cationic ones, except for those membranes prepared with anionic surfactants (NaOl, NaSt). The θ_{app} values depend also on the concentration of surfactants in aqueous solutions.

unde θ_1 este unghiul de contact pentru lichidele polare ale fracțiunii f_1, iar $\cos\theta_{app}$ scade odată cu creşterea fracțiunii porilor, în timp ce unghiul de contact aparent creşte. În limita erorilor metodei θ_{app} al apei pe suprafața stratului microporos al membranelor creşte cu densitatea porilor conform ecuației (6). Pentru membranele cu 10% polisulfonă, efectul cel mai evident este remarcat pentru agenții tensioactivi cationici în concentrație mai mică. Agenții tensioactivi anionici conferă membrane cu densitate mică a porilor, dar valorile θ_{app} rămân ridicate datorită rugozității crescute a suprafeței. În cazul HTABr şi HBABr ($2\cdot10^{-3}$ mol/l), se pot obține membrane PS cu caracteristici de ultrafiltrare. Pentru membranele cu 15% PS, cantitatea din ce în ce mai mare de polimer duce la suprafețe mai netede, θ_{app} scade de la 120 la 95.

Tabelul 2 prezintă valoarea unghiului de contact aparent (θ_{app}) dintre soluțiile apoase cu agenți tensioactivi (la concentrații mai mari decât concentrația micelară critică (CMC) în apă [4]) şi membranele din PS preparate cu diferiți agenți tensioactivi. Soluțiile apoase cu agenți tensioactivi reduc θ_{app} şi cresc capacitatea de înmuiere a suprafeței membranei. θ_{app} este mai mare pentru soluțiile cu agenți tensioactivi anionici decât pentru cele cu agenți cationici, cu excepția membranelor preparate cu agenții tensioactivi anionici (NaOl, NaSt). Valorile θ_{app} depind, de asemenea, de concentrația agenților tensioactivi în soluțiile apoase.

Table 2: Apparent contact angles of aqueous surfactants solutions on polysulphone membranes prepared with various surfactants

Tabelul 2: Unghiurile de contact aparent ale soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi pe membranele din polisulfonă preparate cu diverşi agenți tensioactivi

Polysulphone membranes prepared with various concentrations of surfactants, c *Membrane din polisulfonă preparate cu diverse concentrații de agenți tensioactivi, c*	% PS from polysulphone membranes prepared *% PS din membranele din polisulfonă preparate*	θ_{app} – apparent contact angle of aqueous surfactants solutions (degrees) *ϑ_{app} – unghiul de contact aparent al soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi (grade)*	
(mole/l)		NaOl (c=10^{-2} mole/l)	HTABr (c=10^{-3} mole/l)
HPyBr:			
$2*10^{-3}$	10	52.8	37.5
$1*10^{-2}$	10	53.6	48.9
$1*10^{-2}$	15	43.6	39.0
HBABr:			
$1*10^{-2}$	10	45.0	39.6
$1*10^{-2}$	15	56.6	49.6
HTABr:			
$2*10^{-3}$	10	55.5	39.6
$2*10^{-3}$	15	58.0	43.6
$1*10^{-2}$	15	39.7	35.0
DoPyBr:			
$2*10^{-3}$	10	54.2	43.2
$1*10^{-2}$	10	57.4	38.7
NaOl:			
$1*10^{-2}$	10	44.2	55.9
NaSt:			
$1*10^{-2}$	10	41.7	80.8

A minimum of θ_{app} was obtained in solutions of cationic surfactants and a maximum in those of anionic surfactants close to CMC of surfactants in water. The dependence of θ_{app} on the nature and concentration of surfactants may be due to the adsorption of amphiphilic molecules on membrane surface. The retention mechanism of surfactants is supported by data on filtration of surfactant aqueous solutions through PS membrane. The flux is not modified by NaDoS up to concentrations higher than CMC, after which it drops. In case of HTABr the flux decrease is obvious at submicellar concentrations and is followed by a pronounced decrease at CMC. A similar behavior was noted in a non-ionic surfactant: Tween 40. The surfactants are bound with their hydrophobic hydrocarbon chains to

O valoare minimă pentru θ_{app} a fost obținută la soluțiile cu agenți tensioactivi cationici şio valoare maximă la cele cu agenți tensioactivi anionici apropiată de CMC a agenților tensioactivi în apă. Dependența θ_{app}de natura şi concentrația agenților tensioactivi se poate datora adsorbției moleculelor amfifile de pe suprafața membranei. Mecanismul de retenție a agenților tensioactivi este susținut de datele privind filtrarea soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi prin membrana PS. Fluxul nu este modificat de NaDoS în concentrații mai mari decât CMC, după care scade. În cazul HTABr scăderea fluxului este evidentă la concentrații submicelare şi este urmată de o scădere pronunțată a CMC. Un comportament similar a fost observat la un tensioactiv neionic: Tween 40. Agenții

the surface by hydrophobic interactions and accompanied by their counterions from the beginning. In the region of the CMC the step increase in adsorption is due to increased hydrophobic interactions between surfactant ions oriented with their polar head groups to the liquid phase and accompanied by a part of their counterious. The adsorption of NaDoS on various hydrophobic surfaces results in the formation of monostructures with close packing of molecules and, sometimes, in a maximum accounted for by the expansion of the monolayer surfactant concentrations higher than CMC.

Over the micellar range these impurities may be removed from the surface by solubilization in micelles. The flux decline at filtering of surfactant micellar solution may be assigned to surfactant adsorption and to the interaction of micelles with pore walls.

tensioactivi sunt legați prin lanțurile lor hidrofobe de hidrocarburi de suprafață prin interacțiuni hidrofobe şi sunt însoțite de contra-ionii lor încă de la început. În regiunea CMC creşterea adsorbției se datorează creşterii interacțiunilor hidrofobe dintre ionii agenților tensioactivi orientați cu grupele lor polare către faza lichidă şi însoțiți de o parte din contra-ionii lor. Adsorbția de NaDoS pe diferite suprafețe hidrofobe are ca rezultat formarea de monostructuri cu molecule strâns grupate şi, uneori, duce la o valoare maximă justificată de extinderea monostratului agentului tensioactiv în concentrații mai mari decât CMC.

Dincolo de intervalul micelar aceste impurități pot fi eliminate de pe suprafață prin solubilizarea în micele. Scăderea fluxului la filtrarea soluției micelare cu agenți tensioactivi poate fi atribuită adsorbției agentului tensioactiv şi interacțiunii micelelor cu pereții porilor.

CONCLUSIONS

The presence of surfactants in the casting solution alters the size, as well as the density of pores and the roughness of polysulphone membrane surface. The cationic surfactants yield membranes with small and dense pores and with smooth surface. The surfactants present in the aqueous solution to be filtered alter the wettability to an extent which depends on their nature and concentration: the cationic ones decreases the hydrophobicity and flux at concentrations below and over CMC, while the anionic ones exert a smaller effect.

CONCLUZII

Prezența agenților tensioactivi în soluția de turnare modifică dimensiunea şi densitatea porilor, precum şi rugozitatea suprafeței membranei din polisulfonă. Agenții tensioactivi cationici conferă membrane cu pori mici şi denşi, cu suprafață netedă. Agenții tensioactivi prezenți în soluția apoasă care trebuie filtrată modifică capacitatea de înmuiere în măsura în care depinde de natura şi de concentrația acestora: agenții cationici reduc hidrofobia şi fluxul la concentrații mai mici şi mai mari decât CMC, în timp ce agenții anionici exercită un efect mai slab.

REFERENCES

1. Lintner, K., Bragulla, S., *Internationale Zeitschrift fur Lebensmittel*, **1987**, 38, 120.
2. Wijmans, J.G., Smolders, C.A. in Reidel, D. (Ed.), Synthetic Membrane Science, Engineering and Applications, **1986**, Publ. Comp., New York.
3. Nechifor, G., Luca, N., Popescu, G., Nechifor, M., *Rev. Roum. Chem.*, **1989**, 34, 2047.
4. van Oss, C.J. in Perry, E.S., van Oss, C.J. (Eds.), Progress Separation and Purification, **1970**, Interscience, New York.
5. Velicangil, O., Howell, I.A., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 2991.
6. Sarbolouki, M., *Sep. Sci. Technol.*, **1982**, 17, 381.
7. van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K., *Langmuir* **1988**, 4, 884.
8. Zettlemoyer, A.C. in Fowkes, F.M. (Ed.), Hydrophobic Surfaces, **1969**, Academic Press, New York, London.
9. Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces, **1985**, Academic Press, New York, London.
10. Rupprecht, H., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **1971**, 249, 1127.
11. Deselnicu, V., Maier, S., Badea, N., Buciscanu, I., Vaduva, A., Papakonstantinou, D., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4, 3-16.
12. Deselnicu, O.C., Vaduva, A., Deselnicu, V., Lombardi, G., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 3, 28-34.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

UNIUNEA EUROPEANĂ

GUVERNUL ROMÂNIEI

Instrumente Structurale
2007 - 2013

INNOVALEATHER

« TEHNOLOGII INOVATIVE PENTRU SECTORUL DE PIELĂRIE CARE SĂ ASIGURE CREŞTEREA COMPETITIVITĂȚII PRIN CDI, CALITĂȚII VIEȚII ŞI PROTECȚIA MEDIULUI»

INNOVA PROJECT

1. DATE DE IDENTIFICARE PROIECT

POS CCE – Axa prioritară 2
Operațiunea 2.1.2.
ID nr. 638 COD SMIS – CSNR 12579
Contract nr. 242/20.09.2010
Durata: 36 luni; Data de începere a proiectului: 20.09.2010
Valoarea totală a proiectului: **4.136.658 lei** din care:
Valoarea eligibilă nerambursabilă din *FED R* (83%)*:* **3.249.002,63 lei**
Valoarea eligibilă nerambursabilă din bugetul național (17%): **665.458,37 lei**
Organizație coordonatoare: Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile şi Pielărie (INCDTP)
Locația proiectului: INCDTP – Sucursala ICPI
Director de proiect: IOANNIS IOANNIDIS (M.sc, Ph.D), Grecia

2. OBIECTIVELE PROIECTULUI

În paralel cu dezvoltarea culturală, în ultimele decenii, în multe țări a crescut îngrijorarea şi conştiința populației față de protecția mediului şi sănătății, față de compoziția fiecărui articol, în special îmbrăcămintea/încălțămintea cu care se vine în contact în activitățile zilnice, compatibilitatea biologică atrăgând tot mai mult atenția, astfel încât consumatorii au început să ia în considerare criteriile ecologice şi toxicologice, alături de altele privind aspectul durabilitatea, culoarea sau alte caracteristici ale produsului cumpărat. Acest aspect s-a răsfrânt şi asupra industriei de pielărie având ca rezultat acceptarea principiilor „tehnologiilor curate" şi a inovațiilor în producție. Sub efectul noilor concepte ale activităților industriale, industria de pielărie este nevoită să schimbe tehnologiile convenționale practicate de secole, fapt ce afectează mult sectorul european/național.

Interesul crescut în „tehnologii curate" a condus pe tăbăcari la creşterea eforturilor lor pentru dezvoltarea unor agenți de tăbăcire fără crom. Cea mai mare cantitate de piei produsă în lume (cca. 80%) este tăbăcită cu săruri de crom(III), iar întregul sistem de producție, începând de la operațiile umede premergătoare tăbăcirii până la operațiile post-tăbăcire, uscare şi finisare au fost adaptate tăbăcirii în crom a pieilor. Dar cromul este considerat toxic pentru mediu şi om (Cr(III) se poate transforma în anumite condiții în Cr(VI) care este considerat cancerigen). Deci, pe diferite piețe se cer piei fără crom, care să aibă proprietăți comparabile cu acestea, cum ar fi: tuşeu, plinătate, moliciune, stabilitate termică. În multe cazuri (piei pentru îmbrăcăminte, piei pentru tapițerie, marochinărie, piei pentru încălțăminte vulcanizată), tăbăcirea cu agenți de tăbăcire sintetici conferă pieilor proprietăți merceologice corespunzătoare acestor utilizări.

Obiectivul general al proiectului este ***îmbunătățirea competenței ştiințifice şi performanței tehnologice*** *prin* ***cercetare – dezvoltare – inovare*** în cadrul INCDTP Sucursala ICPI în domeniul prelucrării pieilor la standarde europene.

Obiectivul principal al proiectului constă în realizarea unor noi „**tehnologii curate**" prietenoase mediului şi omului, alternative tăbăcirii în crom (din care rezultă piei „**wet blue**") şi **valorificării deşeurilor de piei** obținute prin acest sistem. Acest nou sistem include realizarea **unor noi agenți tananți *(Knowledge-based Tanning Agent „KTA"),* a unui nou sistem de tăbăcire** şi obținerea unui **nou sortiment de piele**, numit „**wet white**".

Realizarea acestui sistem inovativ de tăbăcire **va reduce semnificativ impactul asupra mediului** (rezultând deşeuri şi efluenți fără crom) şi asupra **sănătății populației** (piei fără crom). Deşeurile fără crom pot fi valorificate ca **subproduse cu valoare adăugată**, obținându-se efecte economice şi ecologice favorabile prin creşterea ciclului de viață (comparativ cu incinerarea care se practică în prezent în UE şi depozitarea în România).

Obiectivele tehnico-ştiințifice ale proiectului sunt:

- **sinteza unor noi agenți de tăbăcire (*Knowledge-based Tanning Agent „KTA")***
- **realizarea unor noi eco-tehnologii de pretăbăcire/tăbăcire a pieilor**
- **realizarea unui nou sortiment de piele „wet-white"**
- **elaborarea unor procedee de conversie a deşeurilor de piei wet white** în materii prime pentru produse cu valoare adăugată, cu utilizări în diverse domenii
- **transformarea/funcționalizarea** diferitelor peptide (obținute din deşeuri de piei wet white) prin reacții chimice de cuplare/reticulare în:

  - materii prime pentru obținerea unor **materiale auxiliare noi, biodegradabile** pentru diferite aplicații industriale, în cosmetică, agricultură

  - realizarea noilor materiale auxiliare biodegradabile
- **Elaborarea unor strategii** privind colectarea şi conversia acestui tip de deşeu (centralizat sau descentralizat) în vederea eliminării transportului acestui deşeu
- **Studii LCA – Life Cycle Assessment** (Evaluarea ciclului de viață) pentru noile procedee şi produse realizate, comparându-se cu metodele actuale practicate în prezent – tehnologii de tăbăcire cu săruri de crom („**wet blue**"), depozitarea/incinerarea deşeurilor, luându-se în considerare şi impactul asupra mediului (de ex. al auxiliarilor biodegradabili).

3. REZULTATE PRECONIZATE ALE PROIECTULUI

Principalele rezultate ce vor fi obținute în cadrul proiectului sunt produse şi tehnologii noi:

Produse noi:

- **3 agenți de tăbăcire/pretăbăcire anorganici/organici (*knowledge-based tanning agent*) KTA**
- **un nou sortiment de piele „wet-white"**
- **3 noi sortimente de piei finite ecologice (piei pentru încălțăminte, piei pentru îmbrăcăminte şi piei pentru tapițerie)**
- **3 noi materiale auxiliare biodegradabile**
- **3 noi produse cosmetice**

Tehnologii noi:

- **Tehnologie de pretăbăcire/tăbăcire a pieilor wet-white**
- **3 noi tehnologii de piei finite**
- **Tehnologie de conversie a deşeurilor de piei wet-white**

Rezultatele proiectului vor fi diseminate prin:

- Publicarea a 8 lucrări ştiințifice în reviste de specialitate;
- Participarea la conferințe şi congrese internaționale cu comunicări ştiințifice;
- Participări la saloane de invenții;
- Organizarea a 2 workshop-uri naționale şi a unui workshop internațional.

Alte rezultate:

- **Pagina web a proiectului: www.innovaleather.ro;**
- **5 Baze de date;**
- **Crearea premiselor pentru un Centru de training;**
- **Crearea premiselor pentru un Centru de transfer tehnologic;**
- **3 Propuneri noi de Proiecte europene/internaționale.**

Elementele originale/inovative vor face obiectul a **3 Brevete de invenție**.

Proiectul va conduce la **creşterea eficienței, calității şi performanței activității de C-D-I** a Institutului de Cercetare Pielărie Încălțăminte prin dotarea cu echipamente moderne, instrumente, software, care să contribuie la dezvoltarea infrastructurii C-D existente, dezvoltarea parteneriatului internațional în C-D (în special în plan european) şi dezvoltarea unor noi tehnologii cu potențial economic şi ecologic de interes major pentru sectorul de pielărie din România.

4. BENEFICIARII PROIECTULUI

Principalii beneficiari ai proiectului sunt:

1. Beneficiari direcți:

a) INCDTP Sucursala ICPI prin:

- Realizarea proiectului va conduce la crearea unui **nucleu de competență ştiințifică şi tehnologică** prin **cercetare – dezvoltare** – **inovare** în cadrul INCDTP Sucursala ICPI în domeniul prelucrării pieilor la standarde europene, având ca rezultat **dezvoltarea de produse, tehnologii şi servicii noi**, perfecționate, cu valoare mare adăugată şi cu cerere de piață, ca bază pentru realizarea transferului tehnologic în sectorul industrial şi aplicarea în producție.

- Creşterea competitivității economice a ICPI prin:

- creşterea calității şi eficienței activității de C-D desfăşurate în INCDTP Sucursala ICPI, în acord cu tendințele de pe plan european;

- creşterea relaţiilor de cooperare dintre ICPI, universităţi şi sectorul de pielărie productiv naţional şi internaţional şi alte sectoare conexe;
- implicarea mai mare a cercetătorilor şi specialiştilor români la programele europene de C-D, în special în proiecte de tip „collective research" adresate IMM-urilor;
- servicii noi şi extinderea serviciilor ştiinţifice existente acordate întreprinderilor;
- crearea premiselor pentru înfiinţarea unui centru de transfer tehnologic pentru tehnologii curate de prelucrare a pieilor;
- crearea premiselor pentru înfiinţarea unui centru de training pentru pregătirea angajaţilor din sectorul industrial;
- creşterea vizibilităţii/imaginii pe plan naţional şi internaţional prin:
  - participări la simpozioane/conferinţe/congrese pentru diseminarea rezultatelor;
  - creşterea numărului de lucrări ştiinţifice în publicaţii ISI.

b) Societatea civilă prin convieţuirea într-un mediu înconjurător mai puţin poluant pentru o viaţă mai sănătoasă.

2. Beneficiari indirecţi:

Scopul proiectului este dezvoltarea şi validarea unei sistem durabil de producţie în sectorul de pielărie din România, aşa încât primii beneficiari indirecţi ai rezultatelor proiectului vor fi:

a) Industria de pielărie din România (tăbăcăriile), care, în majoritate sunt IMM-uri.

b) Asociaţia Producătorilor de Piele şi Blană din România şi **Organizaţia Patronală din Industria de Pielărie Încălţăminte** care sunt interesate în realizarea proiectului şi capitalizează direct rezultatele acestuia, contribuind astfel la procesul de implementare al proiectului.

Extinderea utilizării **eco-tehnologiilor** va conduce în sectorul amintit la:

- creşterea competitivităţii economice a sectorului industrial de pielărie-încălţăminte;
- folosirea potenţialului din România de îmbunătăţire, atât a impactului asupra mediului, cât şi a competitivităţii tehnologice;
- crearea şi folosirea sinergiei dintre antreprenori şi mediu şi va ajuta la atingerea ţintelor economice şi sociale ale **Strategiei de la Lisabona**;
- **dezvoltarea durabilă** prin adaptare la standardele de mediu şi reducerea poluării mediului;
- interesul Asociaţiei Producătorilor de Piele din România va garanta diseminarea rezultatelor proiectului printre producătorii de piele din România, ajutându-i să facă faţă implementării reglementărilor EU- IPPC;
- menţinerea şi/sau crearea locurilor de muncă;
- stimularea cererii de inovare a IMM-urilor din sectorul de pielărie;
- **elaborarea unor strategii** privind colectarea şi conversia acestui tip de deşeu (centralizat sau descentralizat) în vederea eliminării transportului acestui deşeu;
- îmbunătăţirea dialogului social în sectorul de pielărie încălţăminte.

c) Industrii conexe: încălţăminte, confecţii îmbrăcăminte din piele, marochinărie, modă.

d) Industria chimică din România/Europa, deoarece în proiect vor fi elaborate metode de utilizare durabilă a deşeurilor de piei wet-white, fiind astfel susţinută folosirea resurselor reînnoibile, altele decât cele petroliere.

e) Industria alimentară (abatoare) unde rezultă, de asemenea, cantităţi importante de deşeuri necomestibile, ce pot fi valorificate prin procedee similare, după adaptare (se are în vedere realizarea unui alt proiect pentru valorificarea acestor deşeuri).

f) Cosmetică – prin realizarea unor produse noi cu conţinut de proteină animală.

g) Sectorul agricol prin aplicarea fertilizatorilor obţinuţi din deşeuri.

h) Sistemul de educaţie – **elevi, studenţi, cadre didactice** care vor beneficia de noile cunoştinţe dobândite prin realizarea proiectului.

POS DRU AXA 2

Domeniul major de intervenție 2.3: Acces şi participare la formare profesională continuă
Calificarea - o şansă pentru viitor! (strategice)

Lansare preconizată: aprilie-mai 2011

În cadrul acestei cereri de propuneri de proiecte strategice sunt finanțate programe de formare profesională continuă (FPC) pentru angajați în vederea calificării sau a recalificării, activități de validare şi certificare a cunoştințelor dobândite de angajați în alte contexte de învățare decât cele formale, servicii de orientare şi consiliere profesională a angajaților, precum şi activități adresate furnizorilor de formare pentru diversificarea şi flexibilizarea ofertei de programe de formare profesională continuă.

Proiectele strategice finanțate în cadrul POSDRU 2007 – 2013, pentru această cerere de propuneri de proiecte, sunt proiectele implementate la nivel **național**, **multi-regional (minim 2 regiuni de dezvoltare)** sau **sectorial**, punându-se accent pe promovarea proiectelor în **parteneriat**, inclusiv prin **cooperare transnațională.**

Valoarea totală eligibilă a proiectului

- **minim 2.137.500,00 lei** (echivalentul în lei a 500.000 euro) şi
- **maxim 21.375.000,00 lei** (echivalentul în lei a 5.000.000 euro).

Categorii de beneficiari eligibili

A. Furnizori de FPC autorizați, publici şi privați;
B. MMFPS şi structuri/agenții subordonate/coordonate acestuia;
C. Consiliul Național pentru Formarea Profesională a Adulților;
D. Centre autorizate de Evaluare şi Certificare a competențelor profesionale;
E. Furnizori de orientare şi consiliere în carieră, publici şi privați;
F. ONG-uri;
G. Membri ai Comitetelor Sectoriale şi Comitete Sectoriale cu personalitate juridică;
H. Organizații sindicale;
I. Organizații patronale;
J. Instituții şi organizații membre ale Pactelor Regionale şi Parteneriatelor Locale pentru Ocupare şi Incluziune Socială;
K. Instituții şi organizații membre ale consorțiilor şi parteneriatelor regionale şi locale în domeniile ocupării, educației şi formării profesionale;
L. Asociații profesionale;
M. Camere de comerț şi industrie.

Grupul țintă eligibil

În cadrul acestei Cereri de propuneri de proiecte, ***grupul țintă eligibil*** cuprinde următoarele categorii de persoane:

-Angajați;
-Manageri.

Grupul țintă eligibil în cadrul acestei cereri de propuneri de proiecte include numai cetățeni UE cu domiciliul sau reşedința legală în România.

Grupul țintă al unui proiect finanțat în cadrul actualei cereri de propuneri de proiecte trebuie să fie alcătuit din minimum 200 de persoane.

Activităţi eligibile

A.1. Sprijin pentru angajaţi, în vederea calificării / recalificării;
A.2. Activităţi de dezvoltare, implementare, monitorizare şi evaluare a programelor FPC;
A.3. Activităţi de dezvoltare, implementare, monitorizare şi evaluare a serviciilor de consiliere şi orientare profesională a angajaţilor;
A.4. Campanii de informare / conştientizare / mediatizare;
A.5. Activităţi inovatoare, care facilitează accesul şi participarea angajaţilor la programe de formare profesională continuă.

EUREKA Proiecte individuale (tradiţionale)

Obiectivul strategic

EUREKA urmăreşte să crească competitivitatea europeană prin susţinerea **afacerilor** şi a **centrelor de cercetare si universităţilor** care desfăşoară proiecte pan-europene de dezvoltare a produselor, proceselor şi serviciilor inovative. Reţeaua cuprinde în prezent 40 de state.

Proiectele sunt generate în reţea în mod continuu şi sunt apoi supuse evaluărilor naţionale pentru stabilirea celor care vor fi finanţate.
***Proiectele se finanţează din fondurile naţionale ale fiecărui stat participant în proiect*.** Proiectul este aprobat numai după obţinerea finanţării în cel puţin două din ţările participante.

Instituţii eligibile

Beneficiarul contractului de finanţare: este agentul economic coordonator al consorţiului naţional implicat în derularea proiectului.
Tipul instituţiilor eligibile pentru finanţare : agenţi economici în parteneriat cu universităţi publice şi private, institute de cercetare, organizaţii de cercetare.

Limita de finanţare

Maxim 50% din valoarea activităţilor eligibile, însă **nu mai mult de 300.000 lei/an**, cu respectarea Schemei de ajutor de stat N542/2007 C2007(6545).
Activităţile care se finanţează sunt cele de **dezvoltare experimentală precompetitivă**.

Durata maximă de finanţare a unui proiect

O durată de maxim 36 luni; finanţarea se face o singură dată chiar dacă proiectul internaţional durează mai mult.

Parteneriatul internaţional: este constituit din **minim două entităţi rezidente în minimum două state membre ale Iniţiativei EUREKA.**

Mai multe informaţii: http://www.eurekanetwork.org/

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAȚIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂȚII ECONOMICE STADIU 10 MARTIE 2011

Domenii majore de intervenție / Operațiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observații
Axa 2 - Creşterea competitivității economice prin cercetare -dezvoltare şi inovare **DMI 2.1 Cercetarea în parteneriat între universități/institute de cercetare şi întreprinderi în vederea obținerii de rezultate aplicabile în economie**		
Op. 2.1.1 - Proiecte de cercetare în parteneriat între universități/ instituții de cercetare şi întreprinderi	**Apel în derulare (lansat în 14 octombrie 2010)**	Apel de proiecte cu depunere continuă
DMI 2.3 Accesul întreprinderilor la activități de cercetare -dezvoltare şi inovare		
Op. 2.3.1 - Sprijin pentru start -up-urile şi spin - off-urile inovative	**Apel în derulare (lansat în 2008)**	Apel de proiecte cu depunere continuă
Op. 2.3.3 - Promovarea inovării în cadrul firmelor	**Martie 2011**	Apel de proiecte cu depunere continuă

ÎN SPRIJINUL IMM

EUROSTARS

Deadline: 22.09.2011

Durată proiect: maxim 36 luni

Beneficiari eligibili

- IMM-uri – coordonator proiect (obligatoriu, cu activitate de cercetare minim 10%), companii - minim 50% cofinanțare, cu respectarea schemei de ajutor de stat;
- universități, organizații de cercetare - 0% cofinanțare.

Minim 2 IMM-uri din 2 țări diferite

Cel puțin 50% din costurile pentru C-D trebuie să fie suportate de IMM-urile partenere în proiect.

Orice domeniu poate fi abordat, cu condiția să fie dezvoltat un nou produs, tehnologie sau serviciu.

România - limita de finanțare de la program pentru un proiect este 50% din costurile eligibile. Limita de finanțare - 800.000 RON/an.

Categorii şi tipuri de proiecte: 100% activități de cercetare industrială sau 100% activități de dezvoltare experimentală.

State şi Regiuni participante la Programul EUROSTARS:

Austria, Belgia, Bulgaria, Cipru, Croația, Danemarca, Elveția, Estonia, Finlanda, Franța, Germania, Grecia, Islanda, Irlanda, Israel, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburg, Malta, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, Polonia, Portugalia, Republica Cehă, Republica Slovacă, România, Slovenia, Spania, Suedia, Turcia, Ungaria.

Fiecare țară participantă are reguli proprii de eligibilitate şi limitări ale fondurilor acordate.

Mai multe informații: http://www.eurostars-eureka.eu/

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAȚIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂȚII ECONOMICE PENTRU AGENȚII ECONOMICI STADIU 10 MARTIE 2011

Domenii majore de intervenție / Operațiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observații
Axa prioritară 1 - Un sistem de producție inovativ şi ecoeficient **DMI 1.1 Investiții productive şi pregătirea pentru competiția pe piață a întreprinderilor, în special a IMM**		
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare de până la 1.075.000 lei acordat pentru investiții în întreprinderile mici şi mijlocii	**Septembrie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare cuprinsă între 1.065.001 - 6.375.000 lei acordat pentru investiții în întreprinderile mici şi mijlocii	**Aprilie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.1 - Sprijin pentru consolidarea şi modernizarea sectorului productiv prin investiții tangibile şi intangibile pentru întreprinderi mari	**Aprilie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.2 - Sprijin pentru implementarea standardelor	**Mai 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.1.3 - Sprijin pentru accesul pe noi piețe şi internaționalizare	**Mai 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
DMI 1.2. Accesul IMM la finanțare	În derulare – Fondul de participare JEREMIE	
DMI 1.3 Dezvoltarea durabilă a antreprenoriatului		
Op. 1.3.1 - Dezvoltarea structurilor de sprijin al afacerilor (SSA) de interes național şi internațional – poli de competitivitate	**Decembrie 2011**	Proiect AT în derulare
Op. 1.3.2 - Sprijin pentru consultanță acordat întreprinderilor mici şi mijlocii	**Noiembrie 2011**	Apel de proiecte cu termen limită
Op. 1.3.3 - Sprijin pentru integrarea întreprinderilor în lanțurile de furnizori sau clustere	**Decembrie 2011**	Corelat cu 1.3.1

BREVEȚE DE INVENȚIE

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

PROCESS OF TANNING WASHABLE SHEEPSKINS WITH FUR FOR MEDICAL USE

PROCEDEU DE TĂBĂCIRE A PIEILOR OVINE CU BLANĂ, LAVABILE, PENTRU UZ MEDICAL

No./Nr. 122785

Authors/Autori: *Carmen Gaidău, Lucreția Miu, Marian Crudu, Vironica Bocu*

The invention refers to a process of tanning washable sheepskins with fur, with high hydrothermal resistance, to be used in manufacturing anti-bedsore mattresses for medical use. According to the invention, the tanning process with chromium salts is characterized by the fact that pickled fur skins are subjected, in the first stage, to a drum tanning treatment with 2-8 g/l 50% glutaric aldehyde for 60 min, then treated with 0.5-5 g/l chitosan formate for 60 min and basified with soda solution up to pH 5.0-5.5, then, in the second stage, in a separate bath, skins are treated with 12-24 g/l basic chromium salt for 4 h. The process is simple; it does not require special equipment and provides superior exploitation of fine wool sheepskins.

Invenția se referă la un procedeu de tăbăcire a pieilor ovine cu blană, lavabile, cu rezistență hidrotermică ridicată, destinate realizării de saltele antiescară, pentru uz medical. Procedeul de tăbăcire cu săruri de crom, conform invenției, se caracterizează prin aceea că pieile cu blană, piclate, sunt supuse, într-o primă etapă, tratamentului de tăbăcire în butoi, cu 2-8 g/l aldehidă glutarică 50%, timp de 60 min, apoi sunt tratate cu 0,5-5 g/l formiat de chitosan, timp de 60 min, şi bazificate cu soluție de sodă calcinată până la pH = 5,0-5,5, după care, într-o a doua etapă, în flotă separată, sunt tratate cu 12-24 g/l sare bazică de crom, timp de 4 h. procedeul este simplu, nu necesită dotări speciale şi asigură valorificarea superioară a pieilor de ovine cu lână fină.

ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 122785

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

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

Titlul invenției: PROCEDEU DE TĂBĂCIRE A PIEILOR OVINE CU BLANĂ, LAVABILE, PENTRU UZ MEDICAL

Inventatori: GAIDĂU CARMEN CORNELIA, BUCUREȘTI, B, RO; MIU LUCREȚIA, BUCUREȘTI, B, RO; CRUDU MARIAN, BUCUREȘTI, B, RO; BOCU VIRONICA, BUCUREȘTI, B, RO

Descrierea invenției, revendicările și desenele la care se face referință în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenție.
Durata brevetului de invenție este de 20 ani, cu începere de la data de 26.10.2005, cu condiția plății taxelor anuale de menținere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin semnarea și aplicarea sigiliului
Director General

București, Data eliberării 29.01.2010

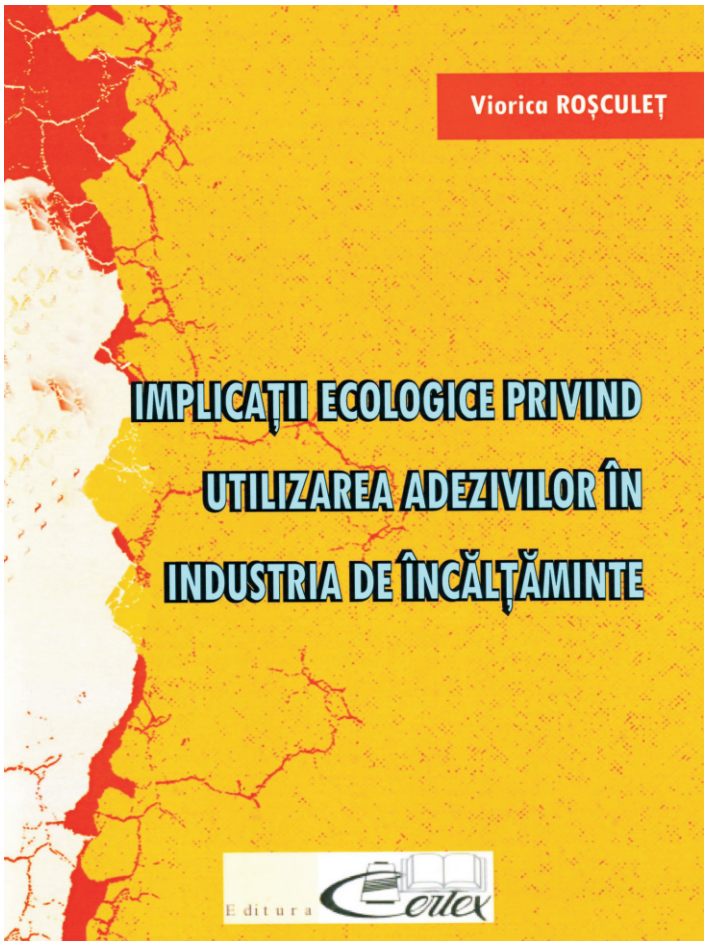
APARIȚII EDITORIALE

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

IMPLICAȚII ECOLOGICE PRIVIND UTILIZAREA ADEZIVILOR ÎN INDUSTRIA DE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISBN 978-973-1716-22-0

Autor: Viorica Roşculeț



În procesul de confecționare a încălțămintei, adezivii sau alte produse pe bază de solvenți organici sunt utilizate în aproape toate fazele procesului tehnologic (pregătire – coasere, asamblări de componente pentru ansamblul inferior, lipirea tălpii pentru sistemele de confecție cu talpa lipită, finisarea produselor), aspectele semnalate adesea privind impactul asupra mediului şi omului fiind cele legate de emisiile produse de utilizarea solvenților.

Conform unor cercetări, 21% din angajații Uniunii Europene sunt expuşi substanțelor cunoscute sau suspectate a fi carcinogene cum este benzenul (din combustibili) şi siliciu cristalin (materiale de construcții), în timp ce 22% din angajați inhalează gaze şi vapori în timpul a cel puțin o pătrime din viața lor profesională, respectiv solvenți organici, pulberi de lemn şi gaze de sudură. Consecințele asupra sănătății sunt semnificative.

În acest context, lucrarea prezintă implicațiile ecologice privind utilizarea adezivilor în industria de încălțăminte.

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

INFORMAȚII UTILE

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

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

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

Determining water permeability – finished leathers
Determinarea permeabilității la apă – piei finite
Determining permeability, absorption and desorption of water vapors – finished leathers
Determinarea permeabilității, absorbției şi desorbției vaporilor de apă – piei finite
Determining density – rubber soles and footwear; rubber ingredients
Determinarea densității – tălpi şi 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 încălțămintea de protecție – tălpi cauciuc, TR, PVC

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE

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

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 si a cifrei de diferenta a extractului apos – piei finite; materiale auxiliare pentru industria de pielarie; ingrediente cauciuc

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

Determining solvent extractable substances – Finished leathers and collagen-based products; Hard rubber
Determinarea substantelor extractibile cu solventi – piei finite si produse colagenice; cauciuc vulcanizat
Determining water solluble substances – Finished leathers
Determinarea substantelor solubile în apa – Piei finite
Determining tanning substances – Synthetic and vegetable tans
Determinarea substantelor tanante – Tananti sintetici si vegetali
Determining fat substances content – Sulphated oils
Determinarea continutului în substante grase – Uleiuri sulfatate
Determining ash – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea cenusii – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determining humidity and volatile matter content – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea umiditatii si a continutului de materii volatile – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determining dry substance content – Auxiliary materials for the leather industry; Rubber ingredients; Adhesives for footwear
Determinarea continutului de substanta uscata – Materiale auxiliare pentru industria de pielarie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încaltaminte
Determining sulphur – Hard rubber; Determining silicic-acid anhydride; Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea sulfului – Cauciuc vulcanizat; Determinarea bioxidului de siliciu; Amestecuri de cauciuc, talpi de cauciuc, fete de încaltaminte de cauciuc
Determining outstanding total matter content – Used waters in the leather industry
Determinarea continutului de materii totale în suspensie – Ape uzate din industria de pielarie

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ŞI GAZOASA

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

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

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

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

Determining calcium oxide; Determining magnesium oxide; Determining iron trioxide; Determining aluminum trioxide – Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea oxidului de calciu; Determinarea oxidului de magneziu; Determinarea trioxidului de fier; Determinarea trioxidului de aluminiu – Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, 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 şi nevulcanizate, tălpi şi fețe de încălțăminte din cauciuc

LEATHER TESTS
ÎNCERCARI PENTRU PIELE

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

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INSTRUCŢIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

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

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

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

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