

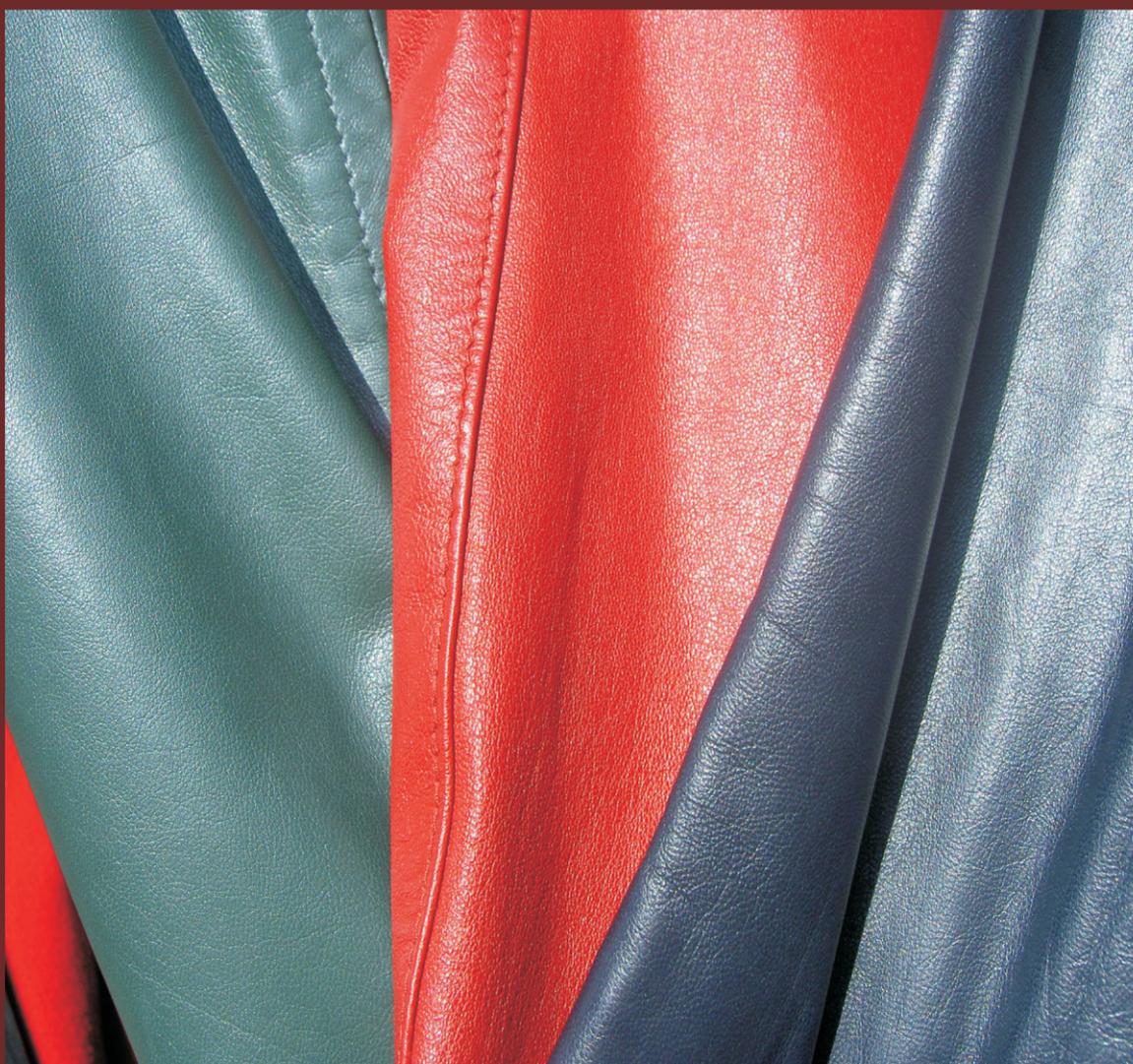
REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

Leather and Footwear Journal

September/Septembrie 2012
Volume / Volumul 12
Issue / Ediția 3

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



AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

COPYRIGHT

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

ABSTRACTING AND INDEXING

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

SUBSCRIPTIONS

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

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

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

SCOP ȘI OBIECTIVE

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

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

SUPPORT ȘI SPONSORIZARE

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

COPYRIGHT

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

INDEXARE

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

ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte
CUI 9342821

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

CORESPONDENȚĂ

Editor Șef – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

EDITOR IN CHIEF**Dr. Viorica DESELNICU**
Scientific SecretaryINCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITOR****Dr. Luminita ALBU**
DirectorINCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITORIAL ASSISTANT****Dana Florentina GURAU**INCDTP - Division: Leather and
Footwear Research Institute,
Bucharest**EDITORIAL ADVISORY BOARD****Prof. Dr. Aurel ARDELEAN**Western University "Vasile Goldis" Arad
94-96 Revolutiei Blvd., 310025, Arad, Romania
Member of the Romanian Academy of Medical Sciences,
Member of Academy of Science, New York
Tel./Fax: +40 257 28 03 35
e-mail: rectorat@uvvg.ro**Prof. Dr. Altan AFSAR**Ege University Faculty of Engineering
Leather Engineering Department
35100, Bornova, Izmir, Turkey
Tel: + 90 232-3884000/2644; Fax: +90 232 342 53 76
e-mail: altan.afsar@ege.edu.tr
<http://deri.ege.edu.tr>**Prof. Dr. Viaceslav BARSUKOV**National University of Technology & Design
2, Nemyrovych-Danchenko Str., Kiev, Ukraine
Tel./Fax: +380 (44) 290-05-12
e-mail: chemi@mail.vtv.kiev.ua**Assoc. Prof. Dr. Mehmet Mete MUTLU**Ege University, Faculty of Engineering
Leather Engineering Department,
35100 Bornova, Izmir, Turkey
Tel.: +90 232 3880110 – 2644; Fax: + 90 232 342 53 76
e-mail: mete.mutlu@ege.edu.tr**Prof. Dr. John SWIGER**Our Lady of the Lake University,
San Antonio, Texas, USA
411 SW 24th Street, San Antonio, TX 78207
Tel.: 210-434-6711 (local); Fax: 210-431-4036
e-mail: jaswiger@lake.ollusa.edu
<http://www.ollusa.edu/>**Prof. Dr. Margareta FLORESCU**The Bucharest Academy of Economic Studies
6 Piata Romana, 010374, Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 319 1900; + 40 21 319 1901
Fax: +40 21 319 1899
e-mail: icefaceus@yahoo.com**Assoc. Prof. Dr. Zenovia MOLDOVAN**University of Bucharest
90-92 Șos. Panduri, 050663, sector 5,
Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 4103178/125
e-mail: z_moldovan@yahoo.com**Prof. Dr. Wuyong CHEN**National Engineering Laboratory for Clean Technology of
Leather Manufacture,
Sichuan University, Chengdu 610065,
Sichuan, P. R. China
Tel: +86-(0)28-85404462; +86-28-85405840
Fax: +86-28-85405237
e-mail: wuyong.chen@163.com**Prof. Dr. Aurelia MEGHEA**University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel.: +40 021 212 99 52
e-mail: a_meghea@chim.upb.ro**Assoc. Prof. Dr. Sergiu Stelian MAIER**"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iași, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: smaier@ch.tuiasi.ro**Dipl. Eng. Mariana VOICU**Ministry of Economy, Trade and Business Environment
152 Calea Victoriei, sector 1, 010096,
Bucharest, Romania
Tel. +4021/2025158; Fax: +4021/2025159
e-mail: Mariana_Voicu@minind.ro**Dipl. Eng. Dorel ACSINTE**S.C PIELOREX S.A. - Director
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018
e-mail: pielorexsa@yahoo.com
Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR –
President
93 Ion Minulescu Str., sector 3, 031215, Bucharest,
Romania
Tel./Fax: +4021.323.52.80
e-mail: appb.ro@gmail.com**Dr. Dana DESELNICU**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**

Vasil TSANOV Dimitrina IVANOVA Margarita KOLEVA	Comparing the impact of lipolytic enzyme preparations in additional soaking and degreasing of fleshed pig and sheep skins	Compararea impactului preparatelor enzimaticice lipolitice asupra degresării și înmuierii suplimentare a pieilor porcine și ovine descărnate	La comparaison de l'impact des préparations enzymatiques lipolytiques sur le trempage et dégraissage supplémentaire des peaux écharnées de porc et de mouton	175
Cristina CARSOTE Lucretia MIU Irina PETROVICIU Doina Maria CREANGA Maria GIURGINCA Wilfred VETTER	Scientific investigation of leather in ethnographical objects by molecular spectroscopy and MHT	Evaluarea gradului de degradare a unor piei etnografice prin spectroscopie moleculară și MHT	L'évaluation de la dégradation des cuirs ethnographiques par spectroscopie moléculaire et MHT	183
Madalina Georgiana ALBU Mihaela Violeta GHICA Keyong TANG Jie LIU Gheorghe COARA	Rheological behaviour of some collagen extracts	Comportarea reologică a unor extracte collagenice	Le comportement rhéologique des extraits de collagène	193
Darina ZHELEVA	Study on the influence of the hardener over the properties and structure of adhesives based on chloroprene rubber	Studiu privind influența agentului de întărire asupra proprietăților și structurii adezivilor pe bază de cauciuc cloroprenic	Étude sur l'influence du durcisseur sur les propriétés et la structure des adhésifs à base de caoutchouc chloroprène	201
Maria Diana VRANCEANU Rami SABAN Madalina Georgiana ALBU Iulian ANTONIAC	Preparation and characterization of collagen:amorphous calcium phosphate composites	Prepararea și caracterizarea compozitelor collagen:fosfat de calciu amorf	La préparation et la caractérisation des composites collagène: phosphate de calcium amorphe	215
	European Research Area	Spațiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	223
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	226
	National and International Events	Evenimente interne și internaționale	Événements nationaux et internationaux	228
	Patents	Brevete de invenție	Brevets d'invention	229
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	230

COMPARING THE IMPACT OF LIPOLYTIC ENZYME PREPARATIONS IN ADDITIONAL SOAKING AND DEGREASING OF FLESHED PIG AND SHEEP SKINS

COMPARAREA IMPACTULUI PREPARATELOR ENZIMATICE LIPOLITICE ASUPRA DEGRESĂRII ȘI ÎNMUIERII SUPLIMENTARE A PIEILOR PORCINE ȘI OVINE DESCĂRNATE

Vasil TSANOV^{*}, Dimitrina IVANOVA, Margarita KOLEVA

University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Textile and Leather, 8 Kl. Ohridski bul., 1756 Sofia, Bulgaria, email: vasil.tsanoff@tsanoff-classic.com

COMPARING THE IMPACT OF LIPOLYTIC ENZYME PREPARATIONS IN ADDITIONAL SOAKING AND DEGREASING OF FLESHED PIG AND SHEEP SKINS

ABSTRACT. Appropriate use of enzyme preparations in pretanning enzymatic processes for treatment of pig and sheep skins with high content of natural fats needed comparative analysis of the mechanisms of their action of degreasing and the general rate of opening up of the fibrous structure of skin tissue. An aqueous degreasing process with enzyme addition is recommended.

KEY WORDS: lipase, animal fats, fatty acids.

COMPARAREA IMPACTULUI PREPARATELOR ENZIMATICE LIPOLITICE ASUPRA DEGRESĂRII ȘI ÎNMUIERII SUPLIMENTARE A PIEILOR PORCINE ȘI OVINE DESCĂRNATE

REZUMAT. Utilizarea adecvată a preparatelor enzimaticice în procese enzimaticice de pretăbăcire pentru tratarea pieilor porcine și ovine, cu conținut ridicat de grăsimi naturale necesită o analiză comparativă a mecanismelor acțiunii de degresare a acestora și a gradului general de deschidere a structurii fibroase a țesutului pielii. Se recomandă un proces de degresare în apă cu adaos de enzime.

CUVINTE CHEIE: lipază, grăsimi animale, acizi grași.

LA COMPARAISON DE L'IMPACT DES PREPARATIONS ENZYMATIQUES LIPOLYTIQUES SUR LE TREMPAGE ET DÉGRAISSAGE SUPPLÉMENTAIRE DES PEAUX ÉCHARNÉES DE PORC ET DE MOUTON

RÉSUMÉ. L'utilisation appropriée des préparations enzymatiques dans le processus de prétannage enzymatiques pour le traitement des peaux de porc et de mouton à haute teneur en graisses naturelles nécessite une analyse comparative des mécanismes d'action de dégraissage et le taux général d'ouverture de la structure fibreuse du tissu cutané. On recommande un processus de dégraissage aqueux avec addition d'enzyme.

MOTS CLÉS: lipase, graisses animales, acides gras.

INTRODUCTION

The content of fat and fat-like substances in the skin of different animals differs and is determined primarily by type, age, sex and way of feeding of the animal. For example, in the skins of the animals living in colder regions, dominate the esters of oleic acid, which makes the skin soft at low temperatures, while the skins of herbivores living in warmer climates are rich in stearic acid, which has higher melting point and therefore skins are hard [1].

In the cattle hides the amount of the fats moves in the range of 0.5-2.0%, in the goat skins – 3-10%, in pig skins (depending on the way of breeding) up to 30%. The fat content in sheep skins is high - from 4 to 30%. In some marine mammals such as seals, dolphins and more, skins are even richer in natural fats, reaching 51% [2].

INTRODUCERE

Conținutul de grăsimi și substanțe grase în pielea diferitelor animale diferă și este determinat în primul rând de tipul, vârsta, sexul și modul de hrănire a animalului. De exemplu, în pieile animalelor care trăiesc în zonele mai reci, domină esterii ai acidului oleic, care dau moliciune pielii la temperaturi joase, în timp ce pieile ierbivorelor care trăiesc în climate mai calde sunt bogate în acid stearic, care are un punct de topire mai mare, prin urmare, pieile sunt rigide [1].

La pieile bovine, cantitatea de grăsimi se situează în intervalul 0,5-2,0%, la pieile de capră – 3-10%, la pieile porcine (în funcție de modul de reproducere), până la 30%. Conținutul de grăsimi al pieilor ovine este mare – de la 4 la 30%. La unele mamifere marine cum ar fi focile, delfinii și altele, pieile sunt chiar mai bogate în grăsimi naturale, ajungând până la 51% [2].

* Correspondence to Vasil TSANOV, University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Textile and Leather, 8 Kl. Ohridski bul., 1756 Sofia, Bulgaria, email: vasil.tsanoff@tsanoff-classic.com

Degreasing of hides and skins with high content of fat is still unsatisfactory. The unsatisfactory degreasing of pig and sheep skins can cause problems in the technology process and deterioration of the quality of finished products.

In the various layers of skins lipids with different chemical composition and properties are spread. Since many studies have shown that fat above the surface of the skin has higher iodine value and specific mass, a lower melting point and saponification number, compared with fat located inside the skin. Papillary layer contains mostly fat-like substances - waxes, cholesterol and its esters. In the reticular layer and subcutaneous tissue are found only fat triglycerides of saturated fatty acids.

The problems in the processing of raw pig skins are determined by histological and morphological differences in comparison with other raw skins and hides - high content of natural fats, distributed throughout the cross-section of the skins and their absence in the upper layer.

Sheep skins have a specific zoning of fats in papillary layer and at the base of the hair root [3]. The oil given off by these fat cells will lubricate the wool.

Except in the free state, lipids can be found in the skin in the form of volatile compounds with proteins called lipoproteins. The characteristic of lipoproteins is that they can be directly extracted with organic solvents (acetone, ether, alcohol, etc.) as ordinary lipids. To be able to extract from the skin, it must undergo prior to acid or alkali treatment, in which the lipoproteins undergo hydrolysis. Released in lipid hydrolysis, the fat can now be extracted with organic solvents.

MATERIALS AND METHODS

The goal of this study is investigation of the process of enzymatic additional soaking and enzymatic degreasing of soaked and fleshed pig and sheep skins.

As an object and for comparison are the following enzyme materials:

- Lipase BVP / Biovet Pestera, Bulgaria;
- Greasex 50L / Novozymes, Denmark;
- NovoCor ADL / Novozymes, Denmark.

Degresarea pieilor brute cu un conținut ridicat de grăsimi este încă nesatisfăcătoare. Degresarea nesatisfăcătoare a pieilor porcine și ovine poate cauza probleme în procesul tehnologic și deteriorarea calității produselor finite.

Lipide cu compoziție și proprietăți chimice diferite sunt răspândite în straturile de piele. Întrucât numeroase studii au arătat că grăsimea de la suprafața pielii are un indice de iod și masă specifică mai mari, un punct de topire și un indice de saponificare mai mici, în comparație cu grăsimea din interiorul pielii. Stratul papilar conține în cea mai mare parte substanțe grase - ceruri, colesterol și esterii acestuia. În stratul reticular și în țesutul subcutanat se găsesc numai trigliceride ale acizilor grași saturați.

Problemele la prelucrarea pieilor brute de porc sunt determinate de diferențele morfologice și histologice în comparație cu alte piei brute - conținut ridicat de grăsimi naturale, distribuite pe toată secțiunea transversală a pieilor, și absența acestora în stratul superior.

Pieile ovine au o distribuție specifică a grăsimilor în stratul papilar și la baza rădăcinii firului de păr [3]. Uleiul produs de aceste celule adipoase lubrifică lâna.

Cu excepția cazului în care lipidele sunt în stare liberă, acestea pot fi găsite în piele sub forma unor compuși volatili cu proteine Δumite lipoproteine. Caracteristica lipoproteinelor este aceea că pot fi extrase în mod direct cu solvenți organici (acetona, eter, alcool, etc.), precum lipidele obișnuite. Pentru a le putea extrage din piele, acestea trebuie să i se aplice în prealabil un tratament acid sau alcalin, în cadrul căruia lipoproteinele sunt Δupuse hidrolizei. Eliberate prin hidroliza lipidelor, grăsimile se pot extrage cu solvenți organici.

MATERIALE ȘI METODE

Scopul acestui studiu este investigarea procesului suplimentar de înmuiere enzimatică și de degresare enzimatică a pieilor porcine și ovine înmuiate și descărnate.

Următoarele produse enzimatice au fost utilizate pentru comparație:

- Lipase BVP / Biovet Pestera, Bulgaria;
- Greasex 50L / Novozymes, Danemarca;
- NovoCor ADL / Novozymes, Danemarca.

The enzyme solutions for additional soaking are prepared with drinking water. The concentration of the enzyme preparation is 0.5% (of the weight of the skin), TK=1, wetting surfactant is added (compatible with the enzyme) – Atesan LPW/DyStar/ 0.2%, weak mechanical treatment for 10 min followed by 20 min rest, without the addition of neutral and/or ion-active salts. Duration is 120 min at $t=33^{\circ}\text{C}\div 35^{\circ}\text{C}$ at an altitude of 540 meters.

For initial characterization of the enzyme after soaking and degreasing these analyses are done:

- A. The amount of fats in waste waters / Sperry-Brand [4];
- B. Esterified fatty acids / Verheyden-Nys [5];
- C. Non-esterified fatty acids / Konitzer [6];
- D. The mathematical sum of esterified fatty acids and non-esterified fatty acids is removed from the total grease in the solution and produces content of other lipid-, lipoic compounds (pure waxes, lipoproteins, fat-soluble vitamins) in waste waters.

The waste waters are analyzed, to characterize the action of enzyme materials in additional soaking and opening up of the fibrous structure, by the following methods:

- Carbohydrate components compound in the waste waters of enzyme treatment of pig and sheep skins / Mendel [7];
- Total protein content in waste waters of enzyme treatment of pig and sheep skins / Lowry [8];
- Hydroxyproline content [9].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Comparative analysis according to the technical specifications of the activities of the enzyme materials is given in Table 1.

Soluțiile enzimatică pentru înmuiere suplimentară sunt preparate cu apă potabilă. Concentrația preparatului enzimatic este de 0,5% (raportat la greutatea pielii), TK=1; se adaugă tensioactiv de umectare (compatibil cu enzima) – Atesan LPW/DyStar/ 0,2%, un tratament mecanic slab timp de 10 min, urmat de repaus 20 min, fără adaos de săruri neutre și/sau activate ionic. Durata este de 120 min la $t=33^{\circ}\text{C}\div 35^{\circ}\text{C}$, la o altitudine de 540 de metri.

Pentru caracterizarea inițială a enzimei după înmuiere și degresare se efectuează următoarele analize:

- A. Cantitatea de grăsimi în apele uzate / Sperry-Brand [4];
- B. Acizi grași esterificați / Verheyden-Nys [5];
- C. Acizi grași non-esterificați / Konitzer [6];
- D. Suma matematică a acizilor grași esterificați și non-esterificați se elimină din grăsimea totală în soluție și produce alți compuși lipidici și lipoici (ceruri pure, lipoproteine, vitamine solubile în grăsimi) în apele uzate.

Apele uzate sunt analizate, pentru a caracteriza acțiunea produselor enzimatică asupra proceselor de înmuiere suplimentară și de deschidere a structurii fibroase, prin următoarele metode:

- Compuși carbohidrați în apele uzate rezultate în urma tratamentului enzimatic al pieilor porcine și ovine / Mendel [7];
- Conținutul de proteine totale în apele uzate rezultate în urma tratamentului enzimatic al pieilor porcine și ovine / Lowry [8];
- Conținutul de hidroxiprolină [9].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza comparativă conform specificațiilor tehnice ale activității produselor enzimatică este prezentată în Tabelul 1.

Table 1: The results of enzyme activities
 Tabelul 1: Rezultatele activităților enzimatic

Enzyme material <i>Produs enzimatic</i>	Activity in the relation to the acidity of the medium <i>Activitate în raport cu aciditatea mediului</i>	Activity in the relation to the temperature of the medium <i>Activitate în raport cu temperatura mediului</i>	Residual activity in the relation to the acidity of the medium <i>Activitate reziduală în raport cu aciditatea mediului</i>	Residual activity in the relation to the temperature of the medium <i>Activitate reziduală în raport cu temperatura mediului</i>	Average activity in $t=35^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=7.5$ <i>Activitate medie la $t=35^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=7,5$</i>
		[KU/g] (% of the maximum activity) <i>(% din activitatea maximă)</i>			
Lipase BVP	24 (98%)	17 (70%)	21 (85%)	60 min 24 (95%) 120 min 21 (85%)	21
GreaseX 50L	7.6 (96%)	6 (75%)	5.1 (85%)	60 min 7.6 (95%) 120 min 6.8 (85%)	6.9
NovoCor ADL	5.8 (96%)	4.5 (75%)	5.1 (85%)	60 min 5.7 (95%) 120 min 5.1 (85%)	5.2

The enzyme materials Lipase BVP, GreaseX 50L and NovoCor ADL at the selected temperature for the treatment ($t=35^{\circ}\text{C}$) and according to the data of technical specification of the manufacturer for the activity in the relation of acidity of the medium and the optimum action ($\text{pH}=7.5$) have high residual activity at 120 min, therefore the action of the enzyme materials in so specified conditions would be technologically justified to continue after the 120 min too.

For characterization of enzyme action after additional soaking and degreasing the total fats are analyzed in the waste water of enzyme treatment of pig and sheep skins. The data are listed in Table 2.

Produsele enzimatic Lipase BVP, GreaseX 50L și NovoCor ADL, la temperatura selectată pentru tratament ($t=35^{\circ}\text{C}$) și conform specificațiilor tehnice ale producătorului referitoare la activitatea în raport cu aciditatea mediului și acțiunea optimă ($\text{pH}=7,5$) prezintă activitate reziduală după 120 min, prin urmare se justifică din punct de vedere tehnologic acțiunea produselor enzimatic în condițiile precizate și după 120 min.

Pentru caracterizarea acțiunii enzimatic după înmuiere și degresare suplimentară, s-au analizat grăsimile totale în apele uzate rezultate în urma tratamentului enzimatic al pieilor porcine și ovine. Datele sunt indicate în Tabelul 2.

Table 2: Content of total fat in waste water after enzyme treatment of pig and sheep skins
 Tabelul 2: Conținutul de grăsimi totale în apele reziduale după tratamentul enzimatic al pieilor porcine și ovine

Enzyme material <i>Produs enzimatic</i>	Pig skin <i>Piei porcine</i>	Sheep skin <i>Piei ovine</i>
	[%]	
Lipase BVP	6.1	5.4
GreaseX 50L	5.4	5.2
NovoCor ADL	3.2	3.1
*percent error ± 0.5 <i>*eroare procentuală ± 0.5</i>		

We can see from the data in Table 2 that Lipase BVP has better degreasing action in comparison with GreaseX 50L and NovoCor ADL. With regard to sheep skins, enzyme materials Lipase BVP and GreaseX 50L give a greater amount of total fat in comparison with NovoCor ADL in working liquids.

Data of content of lipid substances after the enzyme treatment with Lipase BPV at 120 min is shown in Figure 1.

Din datele din Tabelul 2 se poate observa că produsul Lipase BVP are o acțiune de degresare mai bună în comparație cu GreaseX 50L și NovoCor ADL. Referitor la pieile ovine, produsele enzimatic Lipase BVP și GreaseX 50L produc o cantitate mai mare de grăsimi totale comparativ cu NovoCor ADL în apele uzate.

Datele cu privire la conținutul de lipide după tratamentul enzimatic cu Lipase BPV timp de 120 min sunt prezentate în Figura 1.



Figure 1. Content of esterified, non-esterified and other lipid and lipoic compounds to the total fat content after the action of Lipase BVP in solution for 120 min
 Figura 1. Conținutul de compuși esterificați, non-esterificați, lipidici și lipoici din conținutul total de grăsimi după acțiunea produsului Lipase BVP în soluție timp de 120 min

Data in Figure 1 shows that the biggest is the part of esterified fatty acids (including esters between fats and alcohols, mono-, di- and triglycerides, waxes, carbohydrates, peptide residues, etc.). In action of Lipase BPV on both type of skins non-esterified fatty acids and esterified ones are equal.

Datele din Figura 1 indică faptul că acizii grași esterificați sunt majoritari (inclusiv esteri între grăsimi și alcooli, mono-, di- și trigliceride, ceruri, carbohidrați, peptide reziduale, etc.). La acțiunea produsului Lipase BPV asupra ambelor tipuri de piei, cantitățile de acizi grași esterificați și non-esterificați sunt egale.

Data on the content of lipid substances after the enzyme treatment with Greasex 50L for 120 min is shown in Figure 2.

Datele referitoare la conținutul de lipide după tratamentul enzimatic cu Greasex 50L timp de 120 min sunt prezentate în Figura 2.

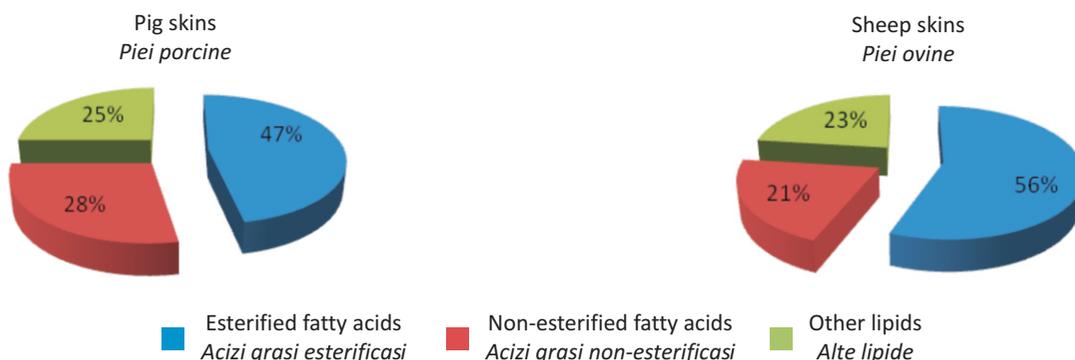


Figure 2. Content of esterified, non-esterified and other lipid and lipoic compounds to the total fat content after the action of Greasex 50L in solution for 120 min
Figura 2. Conținutul de compuși esterificați, non-esterificați, lipidici și lipoici din conținutul total de grăsimi după acțiunea produsului Greasex 50L în soluție timp de 120 min

Esterified fatty acids in waste water after enzyme treatment with Greasex 50L are more in sheep skin technology, while the non-esterified are more after treatment of pig skins [3].

Acizii grași esterificați din apele uzate după tratamentul enzimatic cu Greasex 50L se regăsesc în cantități mai mari la pieile ovine, iar cei non-esterificați se regăsesc în cantități mai mari la pieile porcine [3].

Data on the content of lipid substances after the action of NovoCor ADL for 120 min is shown in Figure 3.

Datele referitoare la conținutul de lipide după acțiunea produsului NovoCor ADL timp de 120 min sunt prezentate în Figura 3.

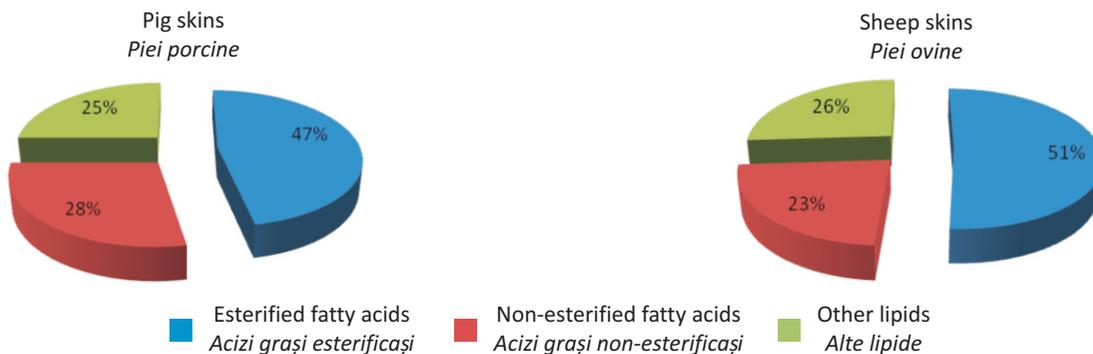


Figure 3. Content of esterified, non-esterified and other lipid and lipoic compounds to the total fat content after the action of NovoCor ADL in solution for 120 min
Figura 3. Conținutul de compuși esterificați, non-esterificați, lipidici și lipoici din conținutul total de grăsimi după acțiunea produsului NovoCor ADL în soluție timp de 120 min

Values in Figure 3 show that the proportion of esterified fatty acids obtained after treatment with NovoCor ADL is the biggest in sheep skins, while non-esterified are more in pig skins.

Valorile din Figura 3 arată că proporția de acizi grași esterificați obținută după tratamentul cu NovoCor ADL este mai mare la pieile ovine, în timp ce acizii grași non-esterificați se regăsesc în cantitate mai mare la pieile porcine.

The data of carbohydrate components in waste waters after enzyme treatment of pig and sheep skins are shown in Figure 4.

Datele cu privire la conținutul de carbohidrați în apele uzate după tratamentul enzimatic al pieilor porcine și ovine sunt indicate în Figura 4.

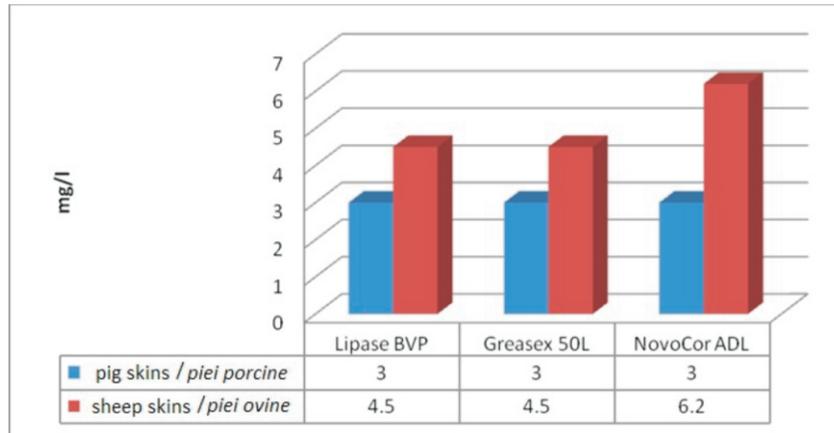


Figure 4. Content of carbohydrate components in waste waters after enzyme treatment of pig and sheep skins
 Figura 4. Conținutul de carbohidrați în apele reziduale după tratamentul enzimatic al pieilor porcine și ovine

From the data in Figure 4 we can make a conclusion, that the biggest amount of removed carbohydrate components from the sheep skin is at the action of NovoCor ADL. Due to the small amount of structural carbohydrates in the pig skin, the three enzyme preparations removed one and the same amount.

Din datele din Figura 4 se poate trage concluzia că cea mai mare cantitate de carbohidrați din pieile ovine a fost eliminată după acțiunea produsului NovoCor ADL. Datorită cantității reduse de carbohidrați structurali din pielea porcine, cele trei preparate enzimatice au eliminat aceeași cantitate.

The amount of total protein in the waste waters after enzyme treatment of pig and sheep skins are given in Figure 5.

Cantitatea de proteine totale din apele uzate după tratamentul enzimatic al pieilor porcine și ovine este prezentată în Figura 5.

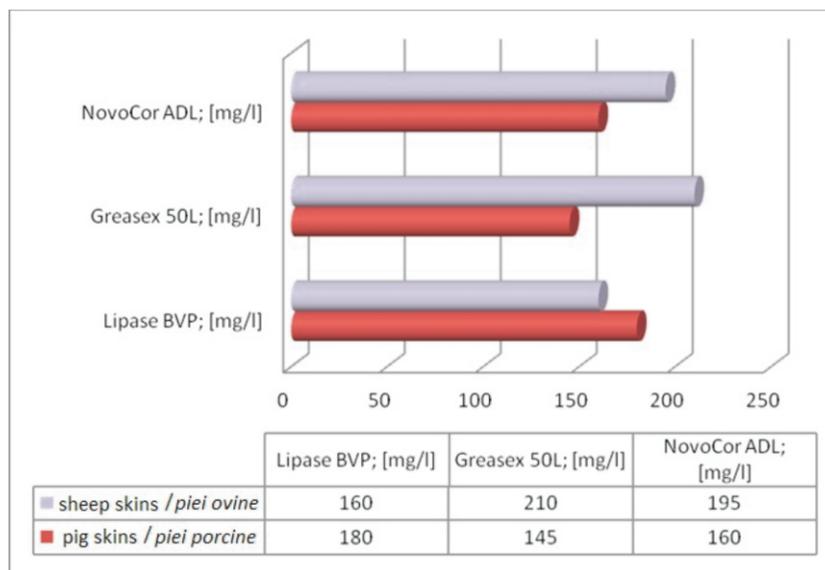


Figure 5. Content of total protein in waste waters after enzyme treatment of pig and sheep skins
 Figura 5. Conținutul de proteină totală în apele reziduale după tratamentul enzimatic al pieilor porcine și ovine

Figure 5 shows that the amount removed proteins from pig skin are more compared to that from sheep skin when there are treated with Lipase BVP. This is due to chemical structure of non-polar proteins, which are more in the pig skin. When the enzymes of Novozymes are used we can see pronounced affinity of the protein with a polar structure, characteristic of sheep skins.

There are no traces of hydroxyproline in the waste waters in all three variants.

CONCLUSIONS

- The enzyme preparations Lipase BVP and Greasex 50L give better degreasing effect at treatment of sheep skins, as the extraction of total fats is higher than that of the treatment with NovoCor ADL.
- In the action of Lipase BVP on both skins, non-esterified fatty acids and esterified are equal.
- After the action of NovoCor ADL the amount of non-esterified fatty acids removed from pig skins is higher, while esterified fatty acids are more in sheep skins.
- Due to the small amount of structural carbohydrates in pig skin all three enzyme preparations removed equal contents.
- When testing Novozymes enzymes, a pronounced affinity for proteins with a polar structure, characteristic of sheep skins, was observed.

REFERENCES

1. Pesheva, I., Himija I fizika na surovata koja I dubilni veshstva, VHTI, Sofia, **1982**.
2. Savickij, I., Biologiceskaja himija, GIO, Kiev, **1982**, 60-61.
3. Covington, T., Tanning Chemistry, The University of Northampton, RSC Publ. UK, **2009**.
4. Sperry, W.M., Brand, F.C., *Biol. Chem.*, **1955**, 213, 69.
5. Verheyden, J., Nys, J., *Clin. Chim. Acta.*, **1962**, 17, 262.
6. Konitzer, K. et al., *Acta biol. Med. Germ.*, **1964**, 12, 502.
7. Ivanova, D., Rukovodstvo, Sofia, **1995**, 23.
8. Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J., Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent, *J. Biol. Chem.*, **1951**, 193, 1, 265–75.
9. Golovteva, A., Kucidi, D.A., Laboratornij practicum, Moskva, **1987**, 43.

Figura 5 indică faptul că din pielea porcine s-a eliminat o cantitate mai mare de proteine în comparație cu pielea ovină, atunci când sunt tratate cu produsul Lipase BVP. Acest fapt se datorează structurii chimice a proteinelor non-polare, care se regăsesc în cantitate mai mare în pielea porcine. La utilizarea enzimelor Novozymes se poate observa o afinitate pronunțată pentru proteine cu structură polară, specifice pieilor ovine.

Nu există urme de hidroxiprolină în apele uzate provenite de la cele trei variante.

CONCLUZII

- Preparatele enzimatice Lipase BVP și Greasex 50L au un efect de degresare mai bun la tratarea pieilor ovine, întrucât extracția grăsimilor totale este mai mare decât cea în cazul tratamentului cu NovoCor ADL.
- La acțiunea produsului Lipase BVP asupra ambelor tipuri de piei, cantitățile de acizi grași esterificați și non-esterificați sunt egale.
- După acțiunea produsului NovoCor ADL, se elimină o cantitate mai mare de acizi grași non-esterificați din pieile porcine și o cantitate mai mare de acizi grași esterificați din pieile ovine.
- Datorită cantității reduse de carbohidrați structurali din pieile porcine, cele trei preparate enzimatice au eliminat cantități egale.
- La testarea enzimelor Novozymes, s-a observat o afinitate pronunțată pentru proteinele cu structură polară, specifice pieilor ovine.

SCIENTIFIC INVESTIGATION OF LEATHER IN ETHNOGRAPHICAL OBJECTS BY MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MHT

EVALUAREA GRADULUI DE DEGRADARE A UNOR PIEI ETNOGRAFICE PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ ȘI MHT

Cristina CARSOTE^{1*}, Lucretia MIU², Irina PETROVICIU¹, Doina Maria CREANGA³, Maria GIURGINCA⁴, Wilfred VETTER⁵

¹ National Museum of Romanian History/Centre of Scientific Research and Investigation (MNIR/CCIS), Bucharest, Romania, email: cristina.carsote@mnir.ro

² INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

³ Bucovina Museum (MB), Suceava, Romania

⁴ Politehnica University of Bucharest/Center for Environmental Protection and Ecologic Technologies (UPB/CPMTE), Bucharest, Romania

⁵ Institute of Science and Technology in Arts, Academy of Fine Arts, Vienna, Austria

SCIENTIFIC INVESTIGATION OF LEATHER IN ETHNOGRAPHICAL OBJECTS BY MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MHT

ABSTRACT. Collagen-based materials in museum objects may suffer physical-chemical and structural changes under the influence of environmental factors. This alteration can be evaluated and quantified at different levels using several analytical techniques, such as infrared spectroscopy (FTIR) and UV-VIS-NIR, thermal analysis (TG, DSC), shrinkage stability measurement of collagen fibers (MHT technique), electronic microscopy (SEM, TEM). This paper presents the scientific investigation of leather in ethnographical objects belonging to Bucovina Museum by using molecular spectroscopy (FTIR and UV-Vis-NIR) and MHT technique.

KEY WORDS: ethnographical leather, level of degradation, FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy, MHT technique.

EVALUAREA GRADULUI DE DEGRADARE A UNOR PIEI ETNOGRAFICE PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ ȘI MHT

REZUMAT. Suportul colagenic al obiectelor din muzee poate suferi modificări fizico-chimice și structurale sub influența factorilor de mediu. Degradarea acestuia poate fi evaluată și cuantificată prin utilizarea tehnicilor analitice precum spectroscopie în infraroșu (FTIR) și UV-VIS-NIR, analiză termică (TG, DSC), măsurarea stabilității hidrotermice a fibrelor de colagen (tehnica MHT), microscopie electronică (SEM, TEM). În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele obținute la investigarea unor obiecte etnografice din piele aparținând Muzeului Bucovina prin utilizarea spectroscopiei moleculare (FTIR și UV-Vis-NIR) și tehnicii MHT.

CUVINTE CHEIE: piele etnografică, grad de degradare, spectroscopie FTIR și UV-Vis-NIR, tehnica MHT.

L'ÉVALUATION DE LA DÉGRADATION DES CUIRS ETHNOGRAPHIQUES PAR SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE ET MHT

RÉSUMÉ. Les matériaux à base de collagène dans les objets de musée peuvent subir des modifications physico-chimiques et structurales sous l'influence de facteurs environnementaux. Cette altération peut être évaluée et quantifiée à différents niveaux à l'aide de plusieurs techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-VIS-NIR, l'analyse thermique (TG, DSC), la mesure de la stabilité de retrait des fibres de collagène (technique MHT), la microscopie électronique (MEB, MET). Cet article présente la recherche scientifique sur des objets ethnographiques en cuir appartenant au Musée Bucovine en utilisant la spectroscopie moléculaire (FTIR et UV-Vis-NIR) et la technique MHT.

MOTS CLÉS: cuir ethnographique, niveau de dégradation, spectroscopie FTIR et UV-Vis-NIR, technique MHT.

INTRODUCTION

Romanian ethnographical museums preserve a large number of leather objects, dated from the 18th-20th c. In the last years, evaluation of collagen based materials degradation in museum objects kept the attention of scientists, several research projects being dedicated to this subject [1-4]. Damage assessment in

INTRODUCERE

Muzele etnografice din România conservă un număr mare de obiecte din piele, datate secolele XVIII – XX. În ultimii ani, datorită interesului crescut privind obiectele muzeale pe suport din piele sau pergament, au fost derulate proiecte de cercetare dedicate acestui subiect [1-4]. Evaluarea degradării suportului colagenic

*Correspondence to: Cristina CARSOTE, National Museum of Romanian History/Centre of Scientific Research and Investigation (MNIR/CCIS), Bucharest, Romania, email: cristina.carsote@mnir.ro

leather, as a result of scientific investigation, may bring an important contribution to preservation of objects and could be used to choose the most appropriate materials for their restoration.

The protein structure of leather undergoes destructive processes under the influence of the environmental (light, temperature, humidity and pollutants), biological (fungi, bacteria, insects) and physical-chemical (cleaning and degreasing agents) factors, while deficiencies in manufacture may also contribute to leather degradation [5, 6].

Several analytical techniques [7-16] could be used to evaluate damage in collagen based materials for all the structural levels, from macroscopic to microscopic and molecular. Experiments performed on new and artificially aged collagen based materials demonstrated that, although destructive techniques are the most useful, valuable information may be achieved by the use of non-destructive methods, such as FTIR/ATR, if sufficient knowledge is first accumulated on such standards [17].

This paper discusses the results obtained by non-destructive and microdestructive molecular spectroscopy, FTIR/ATR and UV-VIS-NIR, as well as those obtained based on shrinkage stability measurements (MHT), on ethnographical leather in objects preserved in Bucovina Museum, Suceava.

EXPERIMENTAL

Samples

Fifteen samples from various ethnographical leather objects dated 18th-20th c., preserved in Bucovina Museum, were investigated (Table 1).

al acestor obiecte constituie baza stabilirii condițiilor optime de depozitare și expunere, precum și a elaborării propunerilor adecvate de tratament, în vederea conservării și restaurării.

Structura proteică a pieilor se degradează în timp sub influența factorilor atmosferici (lumină, temperatură, umiditate și poluanți din mediul de depozitare), biologici (fungi, bacterii, rozătoare, insecte), fizico-chimici (diverși agenți de curățare/gresare), dar și din cauza microdefectelor de prelucrare [5, 6].

Evaluarea degradării materialelor pe bază de collagen se poate realiza pe toate nivelele structurale, de la macroscopic, microscopic până la molecular, utilizând diverse tehnici analitice [7-16]. Chiar dacă tehnicile cele mai utilizate sunt cele distructive, analize efectuate pe materiale colagenice noi și îmbătrânite artificial au demonstrat că pot fi obținute informații valoroase chiar și prin metode nedistructive precum FTIR/ATR [17].

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute la investigarea unor obiecte din piele etnografică, conservate în Muzeul Bucovina, Suceava prin utilizarea spectroscopiei moleculare nedistructivă (FTIR/ATR) și microdistructivă (UV-VIS-NIR), precum și tehnica MHT.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale analizate

Au fost investigate 15 probe prelevate din diverse obiecte de piele etnografică, datate secolele XVIII – XX, conservate în Muzeul Bucovina.

Table 1: Leather samples in ethnographical objects belonging to Bucovina Museum
 Tabelul 1: Probe de piele etnografică din colecția Muzeului Bucovinei din Suceava

No. Nr.crt.	Sample Probă	Sample type Tip probă	Object Obiect
1	P1	Sole leather <i>Piele talpă</i>	Women 's boot <i>Cizmă damă</i>
2	P2	Ornamentation leather <i>Piele ornamentații</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
3	P3	Inside leather <i>Piele interior</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
4	P4	Cord leather <i>Piele șnur</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
5	P5	Belt leather <i>Piele curea</i>	Hunting bag <i>Geantă vânătoare</i>
6	P6	Inside leather <i>Piele interior</i>	Children's belt <i>Curea copil</i>
7	P7	Leather <i>Piele</i>	Girdle <i>Chimir</i>
8	P8	Leather <i>Piele</i>	Spades <i>Cravașă</i>
9	P9	Leather <i>Piele</i>	Small money bag <i>Punguță bani</i>
10	P10	Cord leather <i>Piele șnur</i>	Small money bag <i>Punguță bani</i>
11	P11	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
12	P12	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
13	P13	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
14	P14	Furskin <i>Piele cu blană</i>	Vest <i>Bundiță</i>
15	P15	Furskin <i>Piele cu blană</i>	Vest <i>Bundiță</i>

Methods

FTIR/ ATR (Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed/ Total Attenuated Reflection)

FTIR measurements were performed with a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with an ATR unit having incorporated a diamond crystal. 32 scans were collected for each sample, with a resolution of 4 cm⁻¹, in the 4000 to 600 cm⁻¹ range. Spectra were collected directly from the sample.

Metode

FTIR/ ATR (Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier/ Reflexie totală atenuată)

Pentru investigarea probelor s-a utilizat un spectrometru Perkin Elmer Spectrum 100 cu ATR vertical și cap de diamant. Spectrele au fost înregistrate în intervalul 4000–600 cm⁻¹, pentru fiecare probă fiind colectate 32 de scanări cu o rezoluție de 4 cm⁻¹. Colectarea spectrelor s-a realizat direct pe probă, nefiind necesară o preparare specială.

UV-VIS-NIR (Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy)

UV-Vis-NIR spectra in the 200–2000 nm wavelength range were collected, directly from the sample, with a Jasco V570 double-beam spectrophotometer using diffuse reflection technique and 2 nm resolution. Also, the chromatic characteristics were evaluated with the CIE – Lab software (DIN 6174 – 1976).

MHT (Micro Hot Table)

Hydrothermal stability of collagen fibers was measured with a CALORIS Hot Table adapted to a Leica S4E stereomicroscope. The magnification used was x40. Samples about 0.01-0.02 mg were wetted with de-mineralized water for 10 minutes on a microscope slide. The fibers were separated in water and covered with a second microscope slide. The slides were placed on the hot table and heated at a 2°C/min rate. F.L.T.K. 1.1.X software was used for control and data collection.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR/ATR

Collagen based materials degradation by gelatinization, hydrolysis and oxidation may be evaluated by infrared analysis. Gelatinization (the helix-coil conversion, i.e. collagen to gelatine) corresponds to an increase in the separation of the amide I (AI) and amide II (AII) bands - $\Delta\nu$, the value being around 100 cm^{-1} for new leathers. Degradation caused by hydrolysis corresponds to peptide links breakdown to form amino acids. In the FTIR spectra it could be observed by the AI/AII ratio, which is about 1.25 for new leathers and increases with degradation. Oxidation of the polypeptide chains results in formation of carbonyl compounds, visible in the spectra by a small signal at about 1720-1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Triple helix integrity may be also evaluated by FTIR. It is considered that the triple helix structure is preserved when the ratio A_{1111}/A_{1450} is equal to or higher than 1 [7-10]. Damage assessment of leather by infrared analysis may be influenced by the phenolic bands corresponding to tanning agents (3300

UV-VIS-NIR (Spectroscopie în ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat)

S-a utilizat un spectofotometru V 670 (Japonia) cu dispozitiv de reflexie difuză ILN- 675 și soft-ul pentru determinarea culorii (CIE – lab). Spectrele au fost înregistrate direct pe probă în domeniul 200–2000 nm. Caracteristicile cromatice s-au determinat conform CIE-Lab (DIN 6174 – 1976), program inclus în softul aparatului.

MHT (Micro Hot Table)

Stabilitatea hidrotermică a fibrelor de piele a fost măsurată cu o microplită încălzită cuplată cu un stereomicroscop Leica S4E. Probele de piele prelevate, de aproximativ 0,01-0,02 mg, au fost condiționate cu apă demineralizată, timp de 10 minute pe o lamă concavă de microscop. După separarea fibrelor de colagen, lama acoperită cu o lamelă de sticlă a fost introdusă în microplita încălzită sub stereomicroscop. Viteza de creștere a temperaturii a fost reglată la 2°C/min. S-a utilizat programul F.L.T.K. 1.1.X pentru colectarea de date.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

FTIR/ATR

Degradarea materialelor colagenice prin gelatinizare, hidroliză și oxidare poate fi evaluată prin spectroscopie în infraroșu. Gelatinizarea (transformarea colagenului în gelatină) corespunde unei mai bune separări între benzile amidă I (AI) și amidă II (AII) - $\Delta\nu$, pentru pieile noi, $\Delta\nu$ situându-se în jurul valorii 100 cm^{-1} și crescând cu degradarea. Degradarea prin hidroliză presupune ruperea legăturilor peptidice cu formare de aminoacizi. Nivelul degradării prin hidroliză este indicat de raportul AI/AII, valoarea acestuia fiind 1.25 pentru pieile noi și crescând cu degradarea. Oxidarea lanțului polipeptidic duce la formarea compușilor carbonilici/carboxilici, vizibili în spectru la 1720-1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Integritatea structurii triplu helix poate fi, de asemenea, evaluată prin FTIR. Structura triplu helix se consideră intactă atunci când raportul A_{1111}/A_{1450} este egal sau mai mare decât 1 [7-10]. Evaluarea nivelului de degradare a pieilor prin FTIR poate fi influențată de grupările fenolice de la 3300–3400 cm^{-1} și 1650 cm^{-1} ale agenților

cm^{-1} – 3400 cm^{-1} and 1650 cm^{-1}) which superpose with the investigated signals.

The characteristics of the ATR/FTIR spectra are presented in Table 2, and FTIR/ATR spectra of P9, P10 and P11 samples in Figure 1.

de tanare, ale căror benzi se suprapun peste cele caracteristice colagenului.

Caracteristicile spectrelor FTIR/ATR sunt prezentate în Tabelul 2, iar spectrele probelor P9, P10 și P11 în Figura 1.

Table 2: Characteristics of ATR/FTIR spectra for the ethnographical leather
Tabelul 2: Caracteristicile spectrelor FTIR/ATR ale probelor de piele etnografică

Sample Probă	$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	A_i/A_{ii}	$\nu_{\text{C=O}}$	A_{CO}/A_i	A_{III}/A_{1450}
P1	96	1.79	1740	0.15	0.82
P2	95	1.53	1730	0.08	0.78
P3	95	1.32	-	-	0.90
P4	95	1.50	-	-	0.67
P5	106	1.93	-	-	0.53
P6	96	1.49	-	-	0.66
P7	105	1.20	-	-	0.63
P8	100	1.35	-	-	0.58
P9	96	1.16	1740	0.12	0.63
P10	94	1.31	-	-	0.72
P11	101	1.56	-	-	0.78
P12	105	1.33	-	-	0.82
P13	94	1.38	-	-	0.81
P14	94	1.33	-	-	0.72
P15	91	1.57	1720	0.50	0.88

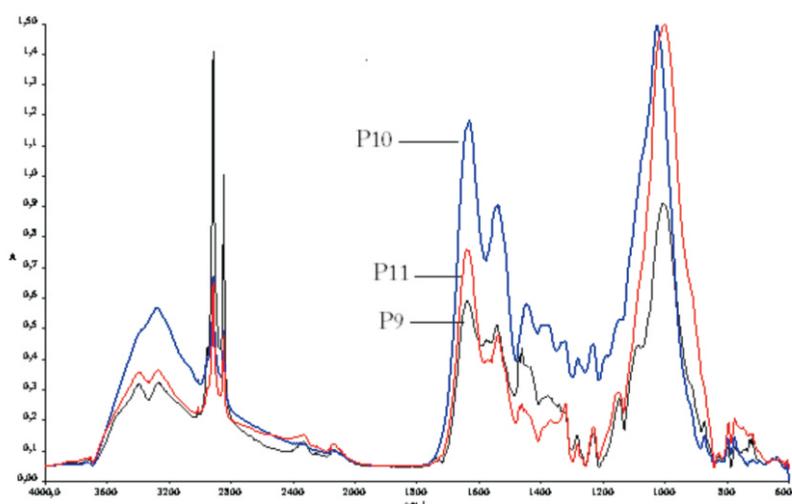


Figure 1. FTIR/ATR spectra of P9, P10 and P11 samples
Figura 1. Spectrele FTIR ale probelor P9, P10 și P11

According to the results obtained (Table 2), the ethnographical leather samples are not degraded by gelatinization, the Δv values varying between 91 cm^{-1} and 106 cm^{-1} . Only a half of the samples are degraded by hydrolysis (Table 2), the degradative process evolving in the following order: P13<P6<P4<P2<P11<P15<P1<P5. For the other samples, the A_{\parallel}/A_{\perp} ratio is similar to that of a new leather.

The oxidative degradation was found in the case of the samples P1, P2, P9 and P15; the most degraded sample is P15 (Table 2).

For all the ethnographic leathers, the A_{\parallel}/A_{1450} values are smaller than 1, which suggests that the triple helix structure is denatured in all cases.

UV – VIS – NIR

The UV – VIS – NIR and the color characteristics of the ethnographic samples are presented in Table 3 and Figure 2.

The most important absorption bands are the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions from the –CONH– group in the 200–400 nm domain (UV-VIS) and the valence and deformation vibrations in the 1450–1520 nm region (NIR), attributed to the –OH groups coming from the water absorbed by the collagen structure. These bands are used to identify the types of inter/intramolecular hydrogen bonds formed within the polypeptidic chain [18, 19].

Conform rezultatelor obținute (Tabel 2), probele de piele etnografică nu sunt degradate prin gelatinizare, valorile Δv fiind cuprinse între 91 cm^{-1} și 106 cm^{-1} . Numai jumătate dintre probele de piele etnografică sunt degradate hidrolitic (Tabelul 2), procesul degradativ evoluând în ordinea: P13<P6<P4<P2<P11<P15<P1<P5. Pentru celelalte probe, raportul A_{\parallel}/A_{\perp} este comparabil cu cel al unei piei noi.

Degradarea prin oxidare a fost semnalată în cazul probelor P1, P2, P9 și P15, cea mai degradată fiind P15 (Tabelul 2).

Pentru toate probele, raportul A_{\parallel}/A_{1450} este mai mic decât 1, ceea ce sugerează faptul că integritatea structurii triplu helix este afectată.

UV – VIS – NIR

Caracteristicile UV – VIS – NIR și de culoare ale probelor de piele etnografică sunt prezentate în Tabelul 3 și exemplificate în Figura 2.

Cele mai semnificative benzi de absorbție sunt tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$ ale atomilor cu electroni neparticipanți din gruparea –CONH– în domeniul 200–400 nm (UV-VIS) și vibrațiile de valență și de deformare din regiunea 1450–1520 nm (NIR) atribuite grupărilor –OH provenite din apa absorbită în structura colagenică și care servesc la identificarea tipurilor de legături de hidrogen inter și intramoleculare formate în catena peptidică [18, 19].

Table 3: UV – VIS – NIR and color characteristics of the ethnographic leathers
Tabelul 3: Caracteristicile UV – VIS – NIR și de culoare ale pieilor etnografice

Sample Probă	UV – VIS Domain (nm) Domeniul UV – VIS (nm)			NIR Domain (nm) Domeniul NIR (nm)	Chromatic characteristics Caracteristici cromatice		
	L*	H°	C*				
P1	320	382	580	1484	66.10	112.80	0.55
P2	330	-	-	1468	40.96	69.26	22.39
P3	348	-	-	1484	64.58	77.40	11.21
P4	-	366	550	1480	44.36	35.46	1.77
P6	348	-	568	1478	55.71	87.62	0.98
P7	-	366	-	1486	29.19	66.16	3.51
P8	-	376	578	1482	57.99	78.32	0.55
P9	-	-	500	1474	41.67	345.47	0.38
P10	-	382	-	1474	50.26	48.14	5.24
P11	354	-	-	1480	46.86	67.27	7.27
P12	354	-	-	1484	51.58	66.65	8.16
P14	354	-	-	1480	57.39	79.93	9.16
P15	354	-	-	1506	66.65	79.63	19.51

The ethnographical leather samples investigated showed large bands in the 200–600 nm domain (Table 3, Figure 2) due to the superposition of the peptide structures over those with extended conjugation attributed to some electronic effects resulting from the polyphenolic structure of the tanning agents, as proved by the bands from 500–600 nm.

In the NIR domain, the ethnographical leather samples showed a band at 1470–1510 nm, the bathochrome shift as compared to the new leathers, resulted from the changes of the inter/intermolecular hydrogen bonds of the peptide chain. As compared with new leather, the bathochrome shift of the ethnographical leathers is 4–26 nm, the highest value being for sample P15, which suggests a strong association by hydrogen bonds (Table 3).

The color changes of the samples are due to the degradative processes under the influence of the atmospheric factors, including the humidity and the pH of the storage environment. The chromatic characteristics are very different, as a result of changes due to destructive processes (including oxidative ones) of the peptide structure and of the polyphenolic structure of the tanning agent, which produces a darker, browner hue.

Probele de piele etnografică investigate prezintă benzi largi situate în domeniul 200 și 600 nm (Tabelul 3, Figura 2). Acestea sunt datorate suprapunerii structurilor peptidice cu cele de conjugare extinsă atribuite unor efecte electronice la care contribuie și structura polifenolică a tananților, dovadă prezența benzilor de la 500–580 nm.

În domeniul NIR, probele de piele etnografică au prezentat benzi situate între 1470–1510 nm, deplasarea batocromă a benzilor față de pieile noi fiind specifică modificării legăturilor de hidrogen formate inter sau intramolecular în catena colagenică. În acest mod, deplasarea benzii în probele degradate oferă informații referitoare la tăria legăturii de hidrogen, respectiv a prezenței apei în catenă. Față de o piele nouă, deplasarea batocromă a pieilor etnografice investigate este de 4–26 nm, valoarea cea mai mare fiind remarcată în cazul probei P15, ceea ce dovedește o puternică asociere prin legătura de hidrogen a acesteia (Tabelul 3).

Schimbările în culoare ale probelor sunt datorate degradării sub influența factorilor atmosferici, inclusiv umidității și pH-ului din mediul de stocare. Caracteristicile cromatice sunt foarte diferite, fiind rezultatul schimbărilor intervenite în urma proceselor de degradare (inclusiv cel de oxidare) a structurii peptidice, dar și a structurii polifenolice ale agentului de tanare care conduce la închiderea culorii până la brun.

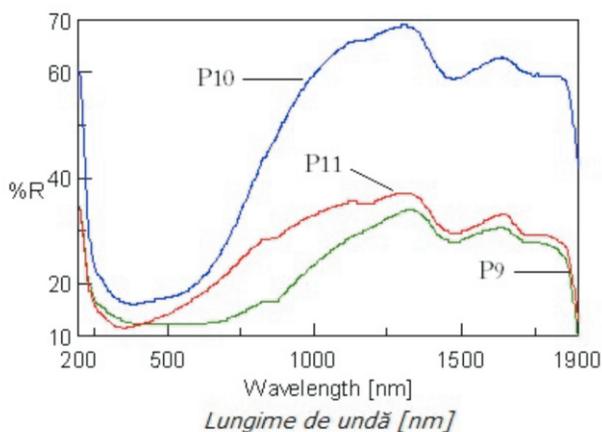


Figure 2. UV-VIS-NIR spectra of P9, P10 and P11 samples
Figura 2. Spectre UV-VIS-NIR ale probelor P9, P10 și P11

MHT

Collagen fibres, heated in water, shrink over a distinct temperature interval. The shrinkage temperature (T_s) is a measure of the hydrothermal

MHT

Prin încălzire în apă, fibrele de colagen se contractă în intervale distincte de temperatură. Temperatura de contracție (T_s) este o măsură a

stability of the collagen hide, which is dependent on the strength and quality of the skin material and the degree of its deterioration.

As a function of temperature a collagen fibre sample undergoes the following changes: no activity - A₁ (T_{first}) - B₁ - C - B₂ - A₂ - complete shrinkage (T_{last}). The following moments are thus considered for shrinkage stability measurements: (i) no activity – no fibre is moving; (ii) A1 - distinct shrinkage activity is observed in individual fibres (T_{first} - the temperature when the first shrinkage takes place, marks the beginning of the interval A1); (iii) B1 - shrinkage activity in one fibre (occasionally more) is immediately followed by shrinkage activity in another fibre; (iv) C - at least two fibres show shrinkage activity simultaneously and continuously. The start temperature of this main interval of shrinkage is the shrinkage temperature, T_s; (v) B2 – the last fibres exhibit simultaneous movement; (vi) A2 – last individual fibres are moving; (vii) complete shrinkage – all the fibres are shrunk. T_{last} marks the end of the A2 interval [11-13].

According to literature, when large chemical changes occur in the collagen and the tannin structure, the shrinkage temperature of the leather will be below that of raw unhaird skin (60°C). On the other hand, with progressive deterioration, it could be observed that for artificially aged leathers, the length of the shrinkage intervals (A1, B1, C, A2, and B2) suffers changes as well as for naturally aged leathers and the shrinkage temperature (T_s) decreases. Accordingly, in the first stage of ageing, the intervals A1, B1 and C increase; in the second stage the A1, B1 and C tend to decrease while A2, B2 increase; in the last stage all shrinkage intervals decrease. The shrinkage temperature (T_s) decreases continuously with ageing [12].

The first shrinkage (T_{first}), the start of shrinkage interval C (T_s), the end of shrinkage (T_{last}) and the total interval of the shrinkage activity ($\Delta T_{total} = T_{last} - T_{first}$) of the ethnographical leathers are presented in Table 4, while the length of shrinkage intervals in °C is plotted in Figure 3.

stabilității hidrotermice a colagenului și depinde de calitatea și de nivelul de deteriorare ale pielii.

La măsurarea stabilității hidrotermice sunt considerate următoarele momente: (i) fără activitate – nicio fibră nu se mișcă; (ii) A1 - activitatea de contracție se observă la fibre individuale (T_{first} este temperatura la care are loc prima contracție și marchează începutul intervalului A1); (iii) B1 - contracția unei fibre (ocasional mai multe) este urmată imediat de contracția altei fibre; (iv) C – cel puțin două fibre prezintă activitate de contracție simultan și continuu. Temperatura care marchează începutul acestui interval principal de contracție este temperatura de contracție - T_s; (v) B2 – ultimele fibre se mișcă simultan; (vi) A2 – ultimele fibre se mișcă individual; (vii) contracție completă - T_{last} marchează sfârșitul intervalului A2 [11-13].

Conform datelor din literatură, dacă apar schimbări majore în structura colagenului și a agentului de tanare, temperatura de contracție a pielii se situează sub 60°C. Pe de altă parte, pe măsură ce crește nivelul de deteriorare, lungimea intervalelor de contracție (A1, B1, C, A2, B2) se modifică, iar temperatura de contracție (T_s) scade. Aceste modificări au putut fi observate atât în cazul pieilor îmbătrânite artificial, cât și în cazul pieilor îmbătrânite natural. Astfel, în prima etapă a îmbătrânirii, lungimile intervalelor A1, B1 și C cresc; în a doua etapă, A1, B1 și C au tendința să scadă, în timp ce A2 și B2 cresc; în ultima etapă a îmbătrânirii, lungimile tuturor intervalelor se micșorează considerabil, în unele cazuri intervalul C neputând fi observat [12].

Temperatura la care se produce prima contracție (T_{first}), începutul intervalului de contracție C (T_s), sfârșitul activității de contracție (T_{last}) și intervalul total al activității de contracție ($\Delta T_{total} = T_{last} - T_{first}$) pentru probele de piele etnografică sunt prezentate în Tabelul 4 și reprezentate grafic în Figura 3.

Table 4: T_{first} , T_s , T_{last} and ΔT_{total} of the ethnographical leathers
 Tabelul 4: T_{first} , T_s , T_{last} și ΔT_{total} pentru probele de piele etnografică

Sample Probă	T_s (°C)	T_{first} (°C)	T_{last} (°C)	ΔT_{total} (°C)
P1	61.6	41.8	76.4	34.6
P2	55.7	41.3	72.9	31.6
P3	71.1	60.8	81.1	20.3
P4	67.7	43.6	83.7	40.1
P5	55.3	37.7	77.3	39.6
P6	52.0	33.1	73.7	40.6
P7	51.8	34.1	70.0	35.9
P8	74.4	69.6	85.4	15.8
P9	65.9	45.7	81.7	36.0
P10	60.5	47.8	78.1	30.3
P11	60.9	43.6	75.3	31.7
P12	72.3	63.3	83.6	20.3
P13	53.2	42.3	77.3	35.0
P14	53.8	47.8	70.1	22.3
P15	37.1	31.8	69.3	37.5

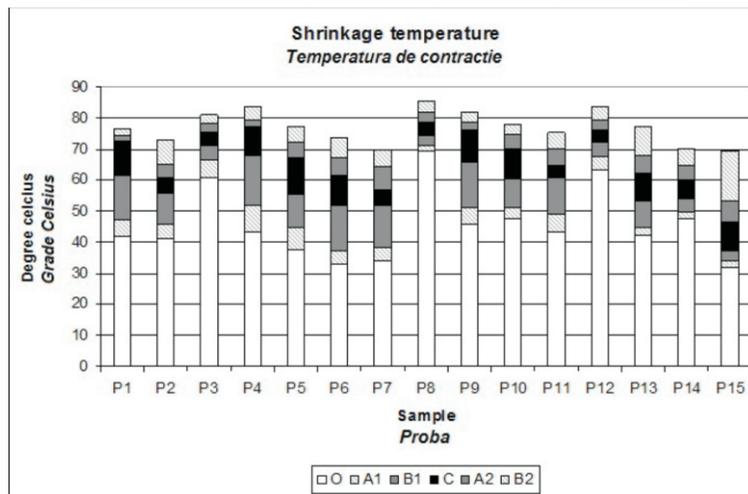


Figure 3. Length of shrinkage intervals for ethnographical leathers
 Figura 3. Intervalele de contractie pentru probele de piele etnografică

The shrinkage temperature (T_s) varies from 37.1°C to 74.4°C, while the total interval of shrinkage activity (ΔT_{total}), from 15.8°C to 40.6°C. The highest hydrothermal stability of collagen fibres is encountered in P3, P8 and P12, having the T_s over 70°C and the lowest ΔT_{total} . P4, P9, P1, P11 and P10, with T_s over 60°C and ΔT_{total} around 40°C, are slightly damaged. The lowest T_s (37.1°C) and a high ΔT_{total} (37.5°C) of P15 sample suggest the highest deterioration as compared to the other samples.

Temperatura de contractie (T_s) variază de la 37.1°C la 74.4°C, în timp ce intervalul total de contractie (ΔT_{total}) se situează între 15.8°C și 40.6°C. Probele P3, P8 și P12 prezintă cea mai mare stabilitate hidrotermică, având T_s în jur de 70°C și cel mai mic ΔT_{total} . P4, P9, P1, P11 și P10, cu T_s peste 60°C și ΔT_{total} în jur de 40°C, sunt puțin degradate. Cea mai mică temperatură de contractie (37.1°C) și cel mai mare interval total de contractie (37.5°C) le prezintă proba P15, ceea ce sugerează un grad mare de deteriorare comparativ cu celelalte probe.

The level of deterioration reported to the hydrothermal stability of collagen fibers for ethnographical leathers belonging to Bucovina Museum increase in the order: P8<P12<P3<P4<P9<P1<P11<P10<P2<P5<P14<P13<P6<P7<P15.

Nivelul de deteriorare raportat la stabilitatea hidrotermică a fibrelor de colagen pentru pieile etnografice din colecția Muzeului Bucovinei crește în ordinea: P8<P12<P3<P4<P9<P1<P11<P10<P2<P5<P14<P13<P6<P7<P15.

CONCLUSIONS

FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy, as well as Micro Hot Table method are very useful in the evaluation of degradation level in collagen based support from ethnographical objects. FTIR/ATR and UV-Vis-NIR offer information on the conservation state of the surface, while MHT measurements allow conservation level evaluation based on the hydrothermal behaviour. Accordingly, the investigated collagen based objects from Bucovina Museum are not degraded by gelatinization but present different levels of degradation by hydrolysis and oxidation, the triple helix structure being altered in all cases.

CONCLUZII

FTIR și UV-Vis-NIR, precum și metoda Micro Hot Table sunt foarte utile pentru evaluarea gradului de degradare a suportului colagenic al obiectelor etnografice. FTIR/ATR și UV-Vis-NIR oferă informații privind starea de conservare a suprafeței, în timp ce măsurătorile MHT permit evaluarea gradului de conservare pe baza comportării hidrotermice. Astfel, obiectele din piele etnografică conservate la Muzeul Bucovina prezintă diferite grade de degradare prin hidroliză sau oxidare, structura triplu helix fiind alterată în toate cazurile.

REFERENCES

1. Larsen, R., STEP Leather Project, Evaluation of the Correlation between Natural and Artificial Ageing of Vegetable Tanned Leather and Determination of Parameters for Standardization of an Artificial Ageing Method, European Commission, Research Report no.1, **1994**.
2. Larsen, R., ENVIRONMENT Leather Project, Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather, European Commission, Research Report no.6, **1996**.
3. Larsen, R., MAP - Microanalysis of parchments, European Commission, Archetype London Publication, **2002**.
4. Larsen, R., IDAP - Improved Damage Assessment of Parchment, Assessment, Data Collection and Sharing of Knowledge, European Commission, Research Report no.18, **2007**.
5. Florian, M-L.E., The Mechanism of Deterioration in Leather, in: Kite, M., Thomson, R. (eds.), Conservation of Leather and Related Materials, Amsterdam, Elsevier, **2006**, 36.
6. Chanine, C., Acid Deterioration of Vegetable Tanned Leather, in: Calcan, C., Haines, B. (eds.), Leather, its Composition and Changes with Time, Northampton, The Leather Conservation Centre, **1991**, 75.
7. Badea, E., Miu, L., Budrugaec, P., Giurginca, M., Mašić, A., Badea, N., Della Gatta, G., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, 91, 1, 17.
8. Miu, L., Giurginca, M., *Rev. Chem.*, **2006**, 57, 1, 42.
9. Derrick, M., Annual of the Book and Paper Group, The American Institute for Conservation, **10**, **1991**, 1.
10. Goissis, G., Piccirilli, L., Goes, J.C., De Guzzi Plepis, A.M., Das-Gupta, D.K., *Int. J. Artif. Organs*, **1998**, 22, 3, 203.
11. Larsen, R., Vest, M., Nielsen, K., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1993**, 77, 151.
12. Larsen, R., Vest, M., Nielsen, K., STEP Leather Project – Protection and Conservation of European Cultural Heritage, European Commission, Research Report no.1, **1994**, 151.
13. Larsen, R., Poulsen, D.V., Vest, M., Microanalysis of Parchments, European Commission, London, Archetype Publications, **2002**, 55.
14. Budrugaec, P., Miu, L., *J. Cult. Herit.*, **2008**, 9, 146.
15. Budrugaec, P., Miu, L., *J. Cult. Herit.*, **2008**, 94, 335.
16. Budrugaec, P., Miu, L., Soukova, M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 88, 693.
17. Petrovicu, I., Vetter, W., Miu, L., Schreiner, M., The Influence of the Environmental Factors in the Conservation of the Collagen Based Museum Objects Report **2009**, unpublished.
18. Badilescu, I., Badilescu, S., Hidrogen Bond (in Romanian), Scientific and Encyclopedic Publishing House, Bucharest, **1981**.
19. Sasic, S., Segtmam, V.H., Ozaki, Y., *J. Phys. Chem. A* **106**, **2002**, 760.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF SOME COLLAGEN EXTRACTS

COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR EXTRACTE COLAGENICE

Madalina Georgiana ALBU¹, Mihaela Violeta GHICA^{2*}, Keyong TANG³, Jie LIU³, Gheorghe COARA¹

¹ INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, Collagen Department, 93 Ion Minulescu Str., 031215, Bucharest, Romania, e-mail: albu_mada@yahoo.com

² “Carol Davila” University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Physical and Colloidal Chemistry Department, 6 Traian Vuia Str., 020956, Bucharest, Romania, email: mihaelaghica@yahoo.com

³ Zhengzhou University, College of Materials Science & Engineering, 450052, Zhengzhou, China, email: keyongtang@yahoo.com.cn

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF SOME COLLAGEN EXTRACTS

ABSTRACT. Collagen extracts such as hydrogel, gelatin and hydrolysate were obtained from bovine hide. They were characterized by physical-chemical properties such as dry substance, total nitrogen, ash, fat, proteic substance (calculated from nitrogen content) and pH. Then, the analysed collagen extracts were adjusted at 1% collagen, pH 7.4 in order to be used as main components in drug delivery systems. The rheological properties of collagen hydrogel, gelatin and hydrolysate were determined and the following rheological models were established: Ostwald-de Waele for hydrolysate and gelatin and Herschel-Bulkley for hydrogel.

KEY WORDS: collagen, hydrogel, gelatin, hydrolysate, rheology.

COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR EXTRACTE COLAGENICE

REZUMAT. Extracte colagenice sub formă de hidrogel, gelatină și hidrolizat au fost obținute din piele de bovină. Acestea au fost caracterizate prin proprietăți fizico-chimice ca substanță uscată, azot total, cenușă, grăsime, substanță proteică și pH. Apoi, extractele colagenice analizate au fost aduse la 1% colagen și 7.4 pH pentru a fi utilizate ca component principal în sistemele de eliberare a medicamentelor. Au fost determinate proprietățile reologice ale hidrogelului, gelatinei și hidrolizatului și au fost stabilite următoarele modele reologice: Ostwald-de Waele pentru hidrolizat și gelatină și Herschel-Bulkley pentru hidrogel.

CUVINTE CHEIE: colagen, hidrogel, gelatină, hidrolizat, reologie.

LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES EXTRAITS DE COLLAGÈNE

RÉSUMÉ. Des extraits de collagène sous forme d'hydrogel, gélatine et hydrolysate ont été obtenus à partir de peau de bovin. Ceux-ci ont été caractérisés par des propriétés physico-chimiques telles que les matières solides, l'azote total, les cendres, les lipides, les substances protéiques et le pH. Les extraits de collagène analysés ont été ensuite ajustés à 1% collagène et 7,4 pH afin d'être utilisés en tant que composants principaux dans des systèmes de délivrance de médicaments. On a déterminé les propriétés rhéologiques de l'hydrogel, de la gélatine et de l'hydrolysate et les suivants modèles rhéologiques ont été établis: Ostwald-de Waele pour l'hydrolysate et la gélatine et Herschel-Bulkley pour l'hydrogel.

MOTS CLÉS: collagène, hydrogel, gélatine, hydrolysate, rhéologie.

INTRODUCTION

The main source for obtaining type I fibrillar collagen is animal skin and collagen extraction is performed by different technologies, the oldest one being the boiling of tissue in water, which denatures collagen and results in the well known gelatin [1]. According to the classification by Trandafir et al. [1] technologies for collagen extraction are divided into technologies for extraction of denatured and undenatured collagen.

The collagen in form of fiber suspensions – collagen paste, fibrillar gel and colloidal solutions are

INTRODUCERE

Sursa principală din care se obține colagenul fibrilar tip I este pielea animală, iar extragerea colagenului se face prin diferite tehnologii, cea mai veche fiind fierberea țesuturilor în apă, care conduce la binecunoscuta gelatină [1]. Conform clasificării făcute de Trandafir și colab. [1], tehnologiile de extragere a colagenului se împart în tehnologii de extracție a colagenului în stare denaturată și nendenaturată.

Colagenul sub formă de suspensii de fibre – pastă de colagen, gel fibrilar și soluții coloidale sunt extracte

* Correspondence to: Mihaela Violeta GHICA, “Carol Davila” University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Physical and Colloidal Chemistry Department, 6 Traian Vuia Str., 020956, Bucharest, Romania, email: mihaelaghica@yahoo.com

extracts obtained by technologies for extraction of undenatured collagen.

Collagen gels and solutions are polydisperse colloidal systems with triple helix conformation which are obtained at 20÷25°C. The temperatures up to 40÷50°C lead to denaturation of helicoidal conformation in the statistical coil (helix Δ coil transition) by destroying the hydrogen bonds that maintain helical conformation, obtaining gelatin solutions. Collagen solubilization at temperatures of 50÷70°C leads to irreversible destruction of helical conformation and the obtained extracts are called hydrolysates.

Collagen processing involves liquid aqueous preparations which could be patterned in different forms such as injectables for tissue augmentation, drug delivery systems or scaffolds for tissue regeneration [2, 3].

For designing biomaterials, rheological measurement of solutions or dispersions to find out their rheological properties would help the manufacturer to control or manipulate the physical properties in order to produce good and stable products [4].

The aim of this work was to investigate the influence of type of collagen extract and temperature on the rheological properties of collagen gels, gelatin and hydrolysates which will be used as main components of drug delivery systems.

MATERIALS AND METHODS

Type I collagen gel was obtained from bovine hide with an initial concentration of 2.52% collagen using the technology previously described [5]. Gelatin was obtained from collagen gel heated at 60°C for 4 hours and the hydrolysate was obtained by boiling the same type of gel at 100°C for 8 hours. The initial pH values of the obtained extracts were acidic ones (as Table 1 shows) and they were adjusted at 7.4 with NaOH 1M and their concentrations were brought at 1%. The collagen extracts adjusted at physiologic pH underwent rheological measurements.

To determine the collagen extracts flow ability a rotational viscometer Multi Visc–Rheometer Fungilab with TR 9 standard spindle for gels and TR 8 one for

obținute prin tehnologiile de extracție în stare nendenaturată.

Gelurile și soluțiile de colagen sunt sisteme coloidale polidisperse cu conformație de helix triplu care se obțin la temperaturi de 20÷25°C. Temperaturile de până la 40-50°C conduc la denaturarea conformației helicoidale în ghem statistic (tranziție helix Δ ghem) prin distrugerea legăturilor de hidrogen care mențin conformația helicoidală, obținându-se soluții de gelatină. Solubilizarea la temperaturi de 50-70°C conduce la denaturarea ireversibilă a conformației helicoidale, extractele obținute fiind denumite hidrolizate.

Procesarea colagenului implică prepararea de soluții lichide care pot fi modelate în diferite forme cum ar fi injectabile pentru augmentare tisulară, sisteme de eliberare a medicamentelor sau suporturi pentru ingineria tisulară [2, 3].

Pentru proiectarea biomaterialelor, măsurătorile reologice ale soluțiilor sau dispersiilor pentru cunoașterea proprietăților reologice ale acestora pot ajuta producătorul să controleze și să monitorizeze proprietățile fizice pentru realizarea unor produse de bună calitate și stabile [4].

Scopul acestui studiu a fost investigarea influenței tipului de extract colagenic și a temperaturii asupra proprietăților reologice ale gelului, gelatinei și hidrolizatului de colagen care vor fi utilizați drept component principal în sistemele de eliberare a medicamentelor.

MATERIALE ȘI METODE

Gelul de colagen tip I a fost obținut din piele bovină cu o concentrație inițială de 2.52% colagen folosind tehnologia descrisă anterior [5]. Gelatina s-a obținut din gelul de colagen încălzit la o temperatură de 60°C timp de 4 ore, iar hidrolizatului s-a obținut prin fierberea aceluiași gel la temperatura de 100°C timp de 8 ore. Extractele obținute au avut inițial un pH acid (Tabelul 1) și au fost aduse la o concentrație de 1%, iar pH-ul a fost ajustat la 7,4 cu NaOH 1M. Extractele colagenice ajustate la pH-ul fiziologic au fost supuse măsurătorilor reologice.

Pentru determinarea capacității de curgere a extractelor colagenice a fost utilizat un viscozimetru rotațional Multi Visc–Rheometer Fungilab cu sondă

gelatin and hydrolysate were used. The rheological experiments were performed at 23°C and 37°C (storage and body temperature), using a ThermoHaake P5 Ultrathermostat. The operational conditions were described in our previous studies [6, 7].

In order to establish the flowing type, the rheological data were fitted with the following rheological models: Bingham (1), Casson (2), Ostwald–de Waele (3) and Herschel–Bulkley (4) which have the mathematical equations presented below.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta^{0.5} \cdot \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

The significance of parameters from equations 1-4 is the following: τ - shear stress (Pa), $\dot{\gamma}$ - shear rate (s^{-1}), η - plastic viscosity (Pa·s), τ_0 - yield stress (Pa), K - consistency index ($Pa \cdot s^n$), n - flow index.

RESULTS AND DISCUSSION

The obtained collagen extracts – hydrogel, gelatin and hydrolysate were characterized by physical-chemical analysis through dry substance, total nitrogen, ash, fat, proteic substance (calculated from nitrogen content) and pH, and the results of analysis are presented in the Table 1.

standard TR 9 pentru geluri și o sondă standard TR 8 pentru gelatină și hidrolizat. Experimentele reologice au fost efectuate la 23°C și 37°C (temperatura de păstrare și temperatura corpului), utilizând un ultratermostat ThermoHaake P5. Condițiile operaționale au fost descrise în studiile noastre anterioare [6, 7].

Pentru a stabili tipul de curgere, datele au fost prelucrate cu următoarele modele reologice: Bingham (1), Casson (2), Ostwald–de Waele (3) și Herschel–Bulkley (4) ale căror ecuații sunt prezentate în continuare.

Semnificațiile mărimilor din ecuațiile 1-4 sunt următoarele: τ - tensiune de forfecare (Pa), $\dot{\gamma}$ - viteză de forfecare (s^{-1}), η - vâscozitate plastică (Pa·s), τ_0 - tensiune limită (minimă) de curgere (Pa), K - indice de consistență ($Pa \cdot s^n$), n - indice de curgere (mărime adimensională).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Extractele colagenice obținute, gelul, gelatina și hidrolizatul au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic prin substanță uscată, azot total, conținut de cenușă și grăsimi, substanță proteică (calculată din conținutul de azot) și pH, iar rezultatele analizelor sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Physical-chemical characteristics of collagen extracts
 Tabelul 1: Caracteristicile fizico-chimice ale extractelor colagenice

Characteristics <i>Caracteristici</i>	Hydrogel <i>Gel</i>	Gelatin <i>Gelatină</i>	Hydrolysate <i>Hidrolizat</i>
	Values <i>Valori</i>		
Dry substance (105°C), % <i>Substanță uscată (105°C), %</i>	2.52	2.58	2.92
Ash (600-800°C), % <i>Cenușă (600-800°C), %</i>	0.02 / 0.79	Free <i>Lipsă</i>	Free <i>Lipsă</i>
Fat substance, % <i>Substanță grasă, %</i>	0.01 / 0.39	0.01 / 0.39	0.01 / 0.34
Total nitrogen (Kjeldahl), % <i>Azot total (Kjeldahl), %</i>	0.49 / 17.58	0.50 / 17.26	0.48 / 16.44
Proteic substance (N x 5,62), % <i>Substanță proteică (N x 5,62), %</i>	2.75 / 98.80	2.81 / 97.00	2.70 / 92.47
pH <i>pH</i>	2,3	2.42	2.48

* Values expressed in the absence of humidity

* *Valori recalculate în absența umidității*

Because in order to obtain collagen biomaterials extracts with 1.0-1.2% collagen concentration are used, the rheological characteristics were performed on extracts with 1% collagen [5].

The rheological properties are dependent on collagen nature (especially of type), the mode of extraction, mode of re-arrangement, pH, ionic concentration of solution, flow rate [1].

Solution and gel of collagen belong to the pseudoplastic non-newtonian fluid class. They are characterized by a structural viscosity which depends on flow condition, dependence given by the existence of an asymmetric structure of structural extracted fragments, formed by molecules, respectively rigid, asymmetric fibrils, with amphoteric character. Because of this the shearing effects are very high in the collagen solution [8].

In concentrated collagen solutions prevail the phenomenon of intermolecular association by electrostatic force, Van der Waals and hydrogen bonding which leads to formation of spatial structure which is showed in the flowing process by yield stress [9].

The rheological profiles corresponding to the ascending flow curves are presented in the Figures 1-3

Deoarece biomaterialele colagenice au la bază în general concentrații de 1-1.2% colagen, caracteristicile reologice s-au realizat pe extracte colagenice cu concentrații de 1% [5].

Proprietățile reologice sunt dependente de natura colagenului (mai precis de tip), modul de extracție, modul de reagregare, pH-ul și concentrația ionică a soluției, viteza de curgere etc. [1].

Soluțiile și gelurile de colagen fac parte din clasa fluidelor newtoniene pseudoplastice. Acestea se caracterizează printr-o viscozitate structurală ce depinde de condițiile de curgere, dependență explicată prin existența unei structuri asimetrice a fragmentelor structurale extrase, formate din molecule, respectiv fibrile rigide, asimetrice, cu caracter amfoter. Din această cauză, în soluțiile de colagen efectele forfecării sunt foarte mari [8].

În soluții concentrate de colagen predomină fenomenul de asociere intermoleculară prin forțe electrostatice, Van der Waals și legături de hidrogen, care conduc la formarea unei structuri spațiale care se manifestă în procesul de curgere prin tensiunea limită de curgere [9].

Profilele reologice corespunzătoare ramurii ascendente sunt reprezentate spre exemplificare în

for obtained extracts analyzed at temperatures 23°C and 37°C.

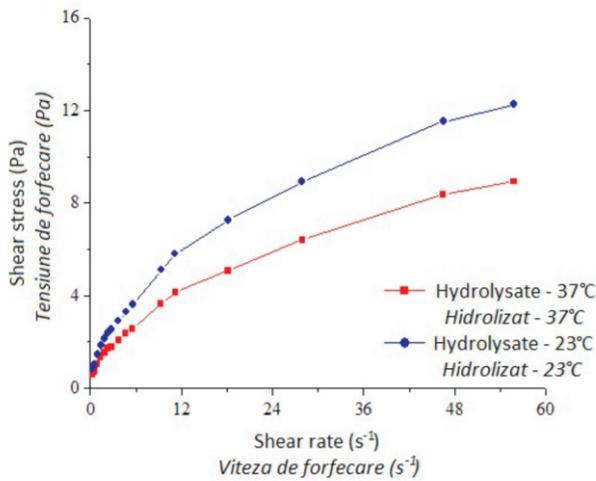


Figure 1. Cumulative rheological profiles for hydrolysate at 23 and 37°C
Figura 1. Profilele reologice cumulate pentru hidrolizat la 23 și 37°C

Figurile 1-3 pentru extractele obținute analizate la temperaturile de 23°C și 37°C.

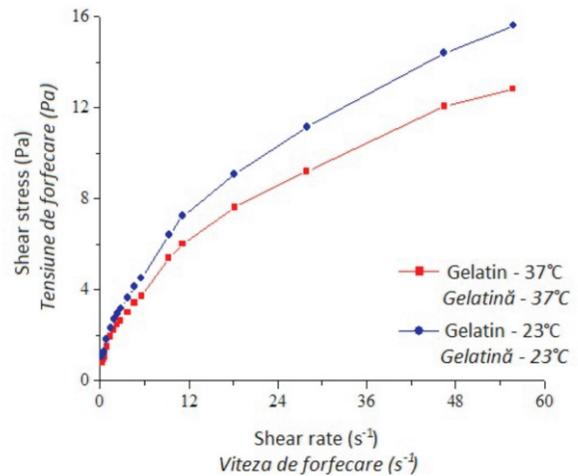


Figure 2. Cumulative rheological profiles for gelatin at 23 and 37°C
Figura 2. Profilele reologice cumulate pentru gelatină la 23 și 37°C

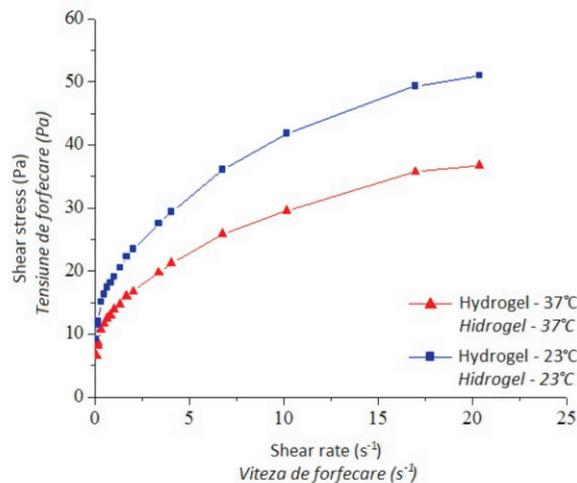


Figure 3. Cumulative rheological profiles for hydrogel at 23 and 37°C
Figura 3. Profilele reologice cumulate pentru hidrogel la 23 și 37°C

Examining the rheograms shown in Figures 1, 2 and 3, it is determined that all the designed extracts show a non-Newtonian behavior both at 23°C and 37°C.

To quantify the non-Newtonian behavior different rheological models were verified, which provided a way of representing a large amount of experimental data in terms of a simple mathematical expression. These

Din examinarea reogramelor prezentate în Figurile 1, 2 și 3 se constată că toate sistemele proiectate prezintă o comportare newtoniană atât la 23°C, cât și la 37°C.

Pentru cuantificarea comportării newtoniene au fost verificate diferite modele reologice, care furnizează o modalitate de reprezentare a unei mari cantități de date experimentale în termenii unei simple

equations, called “constitutive equations”, are useful for providing flow behavior of complex systems for a certain range of shear rates. The most appropriate rheological model depends on the deformation response of the system, but also on how well the experimental data verifies the theoretical model [10].

Applying these models to rheological data, different values for the coefficients of determination R^2 were obtained. Thus, for hydrolysate and gelatin, the highest values of R^2 were recorded for Ostwald-de Waele model, while for the collagen hydrogel, the best values were obtained for Herschel-Bulkley model.

The Tables 2 and 3 contain values of rheological parameters which are characteristic of Ostwald-de Waele and Herschel-Bulkley flow patterns for systems tested at 23°C and 37°C.

expresii matematice. Aceste ecuații numite „ecuații constitutive” sunt utile pentru prevederea comportării la curgere a sistemelor complexe, pentru un anumit interval de viteze de forfecare. Cel mai adecvat model reologic depinde de răspunsul sistemului la deformare, dar și de cât de bine verifică datele experimentale modelul teoretic [10].

În urma aplicării acestor modele pentru datele reologice s-au obținut valori diferite pentru coeficienții de determinare R^2 . Astfel, pentru hidrolizat și gelatină s-au înregistrat cele mai mari valori ale lui R^2 pentru modelul Ostwald-de Waele, în timp ce pentru hidrogelul martor de colagen s-au obținut cele mai bune valori pentru modelul Herschel-Bulkley.

În Tabelele 2 și 3 sunt înscrise valorile parametrilor reologici caracteristici modelelor de curgere Ostwald-de Waele și Herschel-Bulkley pentru sistemele testate la temperaturile de 23°C și 37°C.

Table 2: Values of rheological parameters which are characteristic of Ostwald-de Waele and Herschel-Bulkley flow patterns for systems tested at 23°C

Tabelul 2: Valorile parametrilor reologici caracteristici modelelor de curgere Ostwald-de Waele și Herschel-Bulkley pentru sistemele analizate la 23°C

Formulation <i>Formulare</i>	Yield stress (Pa) <i>Tensiune limită de curgere (Pa)</i>	Consistency index (Pa.s ⁿ) <i>Indice de consistență (Pa.sⁿ)</i>	Flow index (n) <i>Indice de curgere (n)</i>
Hydrolysate <i>Hidrolizat</i>	0	1.562	0.518
Gelatin <i>Gelatină</i>	0	1.939	0.522
Hydrogel <i>Hidrogel</i>	3.464	15.632	0.375

Table 3: Values of rheological parameters which are characteristic of Ostwald-de Waele and Herschel-Bulkley flow patterns for systems tested at 37°C

Tabelul 3: Valorile parametrilor reologici caracteristici modelelor de curgere Ostwald-de Waele și Herschel-Bulkley pentru sistemele analizate la 37°C

Formulation <i>Formulare</i>	Yield stress (Pa) <i>Tensiune limită de curgere (Pa)</i>	Consistency index (Pa.s ⁿ) <i>Indice de consistență (Pa.sⁿ)</i>	Flow index (n) <i>Indice de curgere (n)</i>
Hydrolysate <i>Hidrolizat</i>	0	1.095	0.526
Gelatin <i>Gelatină</i>	0	1.620	0.521
Hydrogel <i>Hidrogel</i>	2.612	11.045	0.380

Flow index, n , values being lower than 1 in all tested systems at both temperatures, a pseudoplastic behavior and shear thinning was highlighted.

Some determined rheological parameters, such as yield stress, characteristic to Herschel-Bulkley model is of interest in terms of biopharmaceutical. Thus, pseudoplastic behavior with high yield stress is a desired requirement for topical systems both in terms of conditioning and spreading on the skin and forming a continuous film on application site. At high shear rates, such as the expulsion from the conditioning container, the material will flow quickly facilitating clinical use, while at low shear rate, such as exposed gel, the material will have a great consistency recovering the original rheological properties which it had before the administration [11, 12].

Analysing the values registered for consistency index there is a maximum value for hydrogel and a minimum for hydrolysate respectively, at both temperatures.

Also, it is noted that the increasing temperature results in the consistency index values decreasing for all tested systems, respectively minimum flow index for hydrogel.

Thus, increasing the temperature from 23°C to 37°C, there is a decrease in consistency index of about 1.42 times for hydrolysate, 1.20 times for gelatin and 1.41 times for collagen hydrogel respectively. Also there is a decrease of yield stress of 1.32 times for hydrogel.

For each rheological tested formulation at both temperatures we can appreciate that the application of a shear stress, network structure of gel changes due to changes induced by the phase particles particle deformation and gradually disintegrates, releasing the solvent which was caught in molecular spaces.

CONCLUSIONS

Collagen extracts in form of hydrogel, gelatin and hydrolysate were obtained from bovine hide. All the designed systems show a non-Newtonian behavior both at 23°C and 37°C. For consistency index there is a maximum value for hydrogel and a minimum for

Valorile indicelui de curgere, n , fiind subunitare pentru toate sistemele testate la ambele temperaturi, se evidențiază astfel o comportare pseudoplastică și de subțiere prin forfecare.

Unii parametri reologici determinați, cum ar fi tensiunea limită de curgere, caracteristică modelului Herschel-Bulkley, prezintă interes din punct de vedere biofarmaceutic. Astfel, comportarea pseudoplastică cu tensiune limită de curgere reprezintă o cerință dorită pentru sistemele topice atât sub aspectul condiționării, cât și sub cel al etalării pe piele și al formării unui film continuu la locul de aplicare. La viteze mari de forfecare, cum este cea la expulzarea din recipientul de condiționare, materialul va curge repede facilitând administrarea clinică, în timp ce la viteze mici de forfecare, cum este cazul gelului etalat, materialul va adopta o consistență mare recuperând proprietățile reologice originale pe care le posedă înainte de administrare [11, 12].

Din analiza valorilor înregistrate pentru indicele de consistență se constată o valoare maximă în cazul hidrogelului și respectiv minimă în cazul hidrolizatului, la ambele temperaturi de lucru.

De asemenea, se remarcă faptul că la creșterea temperaturii are loc scăderea valorii indicelui de consistență pentru toate sistemele testate, respectiv a tensiunii limită de curgere pentru hidrogelul de collagen.

Astfel, la creșterea temperaturii de la 23°C la 37°C se observă o descreștere a indicelui de consistență de aproximativ 1,42 ori pentru sistemul de tip hidrolizat, de 1,20 ori pentru gelatină, respectiv de 1,41 ori pentru hidrogelul de collagen. De asemenea, se constată o scădere a tensiunii limită de curgere de 1,32 ori pentru sistemul de tip hidrogel.

Pentru fiecare formulare testată din punct de vedere reologic la ambele temperaturi se poate aprecia că la aplicarea unei tensiuni de forfecare structura rețelei de gel se modifică datorită modificării induse de deformarea conturului particulelor fazei disperse și se dezintegrează în mod progresiv, eliberându-se solutul care până atunci a fost prins în spațiile moleculare.

CONCLUZII

Extracțe de collagen sub formă de hidrogel, gelatină și hidrolizat de collagen au fost obținute din piele de origine bovină. Toate sistemele proiectate prezintă o comportare nenewtoniană atât la 23°C, cât și la 37°C. Pentru indicele de consistență se constată o

hydrolysate respectively, at both temperatures. Hydrolysate and gelatin follow the Ostwald-de Waele model, while collagen hydrogel follows the Herschel-Bulkley model. Rheological characteristics of the semisolid network described for each tested collagen extract are dependent on the nature of each component and the temperature at which they were tested.

Acknowledgements

This work was financially supported by ANCS-UEFISCDI, Capacities Programme PN-2, Module III, Bilateral Cooperation People Republic of China and Romania, project number 502/18.03.2011.

valoare maximă în cazul hidrogelului și respectiv minimă în cazul hidrolizatului, la ambele temperaturi de lucru. Hidrolizatul și gelatina au urmat modelul Ostwald-de Waele, iar hidrogelul, modelul Herschel-Bulkley. Caracteristicile reologice ale rețelei semisolide descrise pentru fiecare extract de collagen testat sunt dependente de natura fiecărui component și temperatura la care au fost testate.

Mulțumiri

Această lucrare a fost finanțată de ANCS-UEFISCDI, Programul Capacități PN-2, Modulul III, prin proiectul de colaborare bilaterală Republica China și România, proiect nr. 502/18.03.2011.

REFERENCES

1. Trandafir, V., Popescu, G., Albu, M.G., Iovu, H., Georgescu, M., Collagen-based Bioproducts (in Romanian), Ars Docendi, Bucharest, **2007**.
2. Fathima, N.N., Dhathathreyan, A., Ramasami, T., Krägel, J., Miller, R., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2011**, 48, 1, 67–73.
3. Albu, M.G., Titorencu, I., Chelaru, C., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 11-20.
4. Lai, G., Li, Y., Li, G., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2008**, 42, 3, 285–291.
5. Albu, M.G., Collagen gels and matrices for biomedical applications, Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, **2011**.
6. Ghica, M.V., Albu, M.G., Leca, M., Popa, L., Moiescu, St., *Pharmazie*, **2011**, 66, 853-861.
7. Ghica, M.V., Physical-chemical and Pharmaceutical Elements of Semisolid Systems with Topical Action. Applications for Hydrogels with indomethacin (in Romanian), Printech, Bucharest, **2010**.
8. Albu M.G., Ghica, M.V., Popa, L., Leca, M., Trandafir, V., *Rev. Roum. Chim.*, **2009**, 54, 5, 373-379.
9. Leca, M., Trandafir, V., Albu, M.G., „*Ovidius*” *Univ. Annals Med. Sci.*, **2003**, 1, 84-92.
10. Moffat, A.C., Osselton, M.D, Widdop, B., Galichet, L.Y., Clarke's Analysis of Drugs and Poisons, 3rd edition, London, **2003**.
11. Ghica, M.V., Albu, M.G., Popa, L., Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems, ICAMS **2010**, 193-198.
12. Ortan, A., Dinu-Pîrvu, C., Ghica, M.V., Popescu, L.M., Ioniță, L., *Rom. Biotech. Lett.*, **2011**, 16, 1 (Suppl.), 47-54.

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE HARDENER OVER THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ADHESIVES BASED ON CHLOROPRENE RUBBER

STUDIU PRIVIND INFLUENȚA AGENTULUI DE ÎNTĂRIRE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ȘI STRUCTURII ADEZIVILOR PE BAZĂ DE CAUCIUC CLOROPRENIC

Darina ZHELEVA*

University of Chemical Technology and Metallurgy, Textile and Leather Department, 8 Kliment Ohridsky blvd., 1756 Sofia, Bulgaria, email: darinajeleva@abv.bg

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE HARDENER OVER THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ADHESIVES BASED ON CHLOROPRENE RUBBER

ABSTRACT. Polychloroprene solvent based contact adhesives are a substantial part in bonding the different substrates in the shoe, due to some peculiarities in the structure of chloroprene rubber. To increase the adhesion of the bonding of some materials, two-component polychloroprene adhesives are used. As a second component or hardener, polyisocyanate in solution is used. The aim of this study is to investigate the influence of the hardener (polyisocyanate) in the adhesive compositions based on chloroprene rubber on the properties and overmolecular structures during the formation of adhesive joint. It has been a comparison between the data from mechanical tests with data from microscopic studies of these adhesives to clarify the reasons for the formation of adhesive joint in the presence and absence of a hardener. Microscopic observations show that the crystalline texture of the adhesive composition improves in the presence of hardener. It also leads to increased cohesion forces within the adhesive film as it crosslinks the elastomeric macromolecules and creates a stronger bond between them, but in contrast, it weakens the adhesion forces between the adhesive and substrate. Mechanical tests confirm the conclusion of morphological studies on improving the cohesion and weakening the adhesion forces in the presence of hardener in the adhesive compositions.

KEY WORDS: polychloroprene adhesive, hardener, morphological structure, adhesiveness.

STUDIU PRIVIND INFLUENȚA AGENTULUI DE ÎNTĂRIRE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ȘI STRUCTURII ADEZIVILOR PE BAZĂ DE CAUCIUC CLOROPRENIC

REZUMAT. Adezivii pe bază de policloropren în solvent joacă un rol substanțial în lipirea substraturilor diferite la încălțăminte, datorită unor particularități în structura cauciucului cloroprenic. Pentru a spori aderența unor materiale se folosesc adezivi policloroprenici cu două componente. Ca o componentă secundară sau întăritor se utilizează poliizocianat în soluție. Scopul acestui studiu este acela de a investiga influența întăritorului (poliizocianat) din compozițiile adezive pe bază de cauciuc cloroprenic asupra proprietăților și structurilor supramoleculare în timpul formării legăturilor adezive. S-a realizat o comparație între datele obținute la testele mecanice, cu datele din studiile microscopice ale acestor adezivi pentru a clarifica motivele formării legăturii adezive în prezența și în absența unui întăritor. Observațiile microscopice arată că textura cristalină a compoziției adezive se îmbunătățește în prezența întăritorului. Acesta duce, de asemenea, la creșterea forțelor de coeziune în pelicula adezivă, întrucât reticulează macromoleculele de cauciuc și creează o legătură puternică între acestea, însă slăbește forțele de aderență dintre adezivi și substrat. Testele mecanice confirmă concluziile studiilor morfologice cu privire la îmbunătățirea coeziunii și slăbirea forțelor de aderență în prezența agentului de întărire în compozițiile adezivilor.

CUVINTE CHEIE: adeziv policloroprenic, întăritor, structură morfologică, aderență.

ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DU DURCISSEUR SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA STRUCTURE DES ADHÉSIFS À BASE DE CAOUTCHOUC CHLOROPRÈNE

RÉSUMÉ. Les adhésifs à base de solvants polychloroprène jouent un rôle substantiel dans le collage de différents substrats dans la chaussure, en raison de certaines particularités de la structure du caoutchouc chloroprène. Pour augmenter l'adhérence de certains matériaux on utilise des adhésifs polychloroprène à deux composants. Comme second composant ou durcisseur on utilise polyisocyanate en solution. Le but de cette étude est d'examiner l'influence du durcisseur (polyisocyanate) dans les compositions adhésives à base de caoutchouc chloroprène sur les propriétés et les structures supramoléculaires au cours de la formation de liaisons adhésives. On a fait une comparaison entre les données des essais mécaniques et les données provenant d'études microscopiques de ces adhésifs pour clarifier les raisons pour lesquelles de liaisons adhésives se forment en présence et en absence d'un durcisseur. Les observations microscopiques montrent que la texture cristalline de la composition adhésive améliore en présence d'un durcisseur. Il conduit également à une augmentation des forces de cohésion au sein du film adhésif, car il reticule les macromolécules de caoutchouc et crée un lien plus fort entre eux, mais au contraire affaiblit les forces d'adhésion entre l'adhésif et le substrat. Les essais mécaniques confirment la conclusion des études morphologiques sur l'amélioration de la cohésion et l'affaiblissement des forces d'adhésion en présence d'un durcisseur dans les compositions adhésives.

MOTS CLÉS: adhésifs polychloroprène, durcisseur, structure morphologique, adhésion.

* Correspondence to: Darina ZHELEVA, University of Chemical Technology and Metallurgy, Textile and Leather Department, 8 Kliment Ohridsky blvd., 1756 Sofia, Bulgaria, email: darinajeleva@abv.bg

INTRODUCTION

In footwear technology different substrates by nature are used and in order for these details to be bonded firmly and permanently adhesives having specific properties, i.e. diphilicity are used. As such adhesives have been imposed primarily polychloroprene solvent based adhesives [1, 2]. The polar nature of chloroprene rubber, elastomeric properties, crystallization ability, its capability to cure with metal oxides contribute to the adhesion of many heterogeneous in composition and structure materials used in the shoe [3]. To increase the adhesion of bonding of heavily fatty leather and PVC-based materials containing larger amounts of plasticizers, two-component polychloroprene adhesives are applied. As a second component a triisocyanate in solution is used that provides increased mechanical strength and heat resistance of the adhesive joint. It is called hardener or crosslinking agent. The presence of free isocyanate groups allows adhesive film to connect through chemical bonds with functional groups of rubber, of resin and groups from the substrate surface and thus lead to stronger bonding surfaces with greater fat content or plasticizers [1, 4].

In some cases there is a number of problems related to insufficient adhesive bond strength that is due to different factors. For an explanation of whether it is forming a strong adhesive joint or not, microscopic studies provide a visual picture of these processes.

The aim of this study is to investigate the influence of the hardener (triisocyanate) in the adhesive compositions based on chloroprene rubber on the properties and overmolecular structures during the formation of adhesive joint. It has been a comparison between the data from mechanical tests with data from microscopic studies of these adhesives to clarify the reasons for the formation of adhesive joint in the presence and absence of a hardener.

MATERIALS AND METHODS

Objects of Investigation

1.1. Polychloroprene solvent based adhesive prepared in laboratory (M-327);

INTRODUCERE

În tehnologia încălțămintei se folosesc substraturi cu natură diferită și pentru a le lipi ferm și definitiv se utilizează adezivi cu proprietăți specifice, și anume caracterul amfifilic. Astfel s-au impus în principal adezivi pe bază de solvenți policloroprenici [1, 2]. Natura polară a cauciucului cloroprenic, proprietățile sale elastomerice, capacitatea de cristalizare, capacitatea de vulcanizare cu oxizi de metal contribuie la aderența multor materiale cu compoziție și structură eterogenă utilizate la fabricarea încălțămintei [3]. Pentru a crește aderența pielii cu conținut mare de grăsimi și a materialelor pe bază de PVC care conțin cantități mari de plastifianți, se aplică adezivi policloroprenici cu două componente. Ca o componentă secundară se utilizează tri-izocianat soluție care asigură adezivului rezistență mecanică și rezistență la căldură ridicate. Acesta se numește agent de întărire sau agent de reticulare. Prezența grupărilor libere izocianat permite peliculei adezive să se lege prin legături chimice cu grupările funcționale ale cauciucului, rășinei și grupările de la suprafața substratului, conducând, astfel, la lipire mai puternică a suprafețelor cu conținut mai mare de grăsimi sau plastifianți [1, 4].

În unele cazuri, există o serie de probleme legate de aderența slabă a adezivului, din cauza unor factori diferiți. Pentru a explica dacă are loc o fixare puternică sau nu, studiile microscopice oferă o imagine vizuală a acestor procese.

Scopul acestui studiu este de a investiga influența unui agent de întărire (tri-izocianat) din compozițiile adezive pe bază de cauciuc cloroprenic asupra proprietăților și structurii supramoleculare în timpul formării legăturii adezive. S-a realizat o comparație între datele de la testele mecanice cu cele din studiile microscopice ale acestor adezivi, pentru a clarifica motivele pentru formarea legăturii adezive în prezența și în absența unui agent de întărire.

MATERIALE ȘI METODE

Materiale investigate

1.1. Adziv pe bază de solvent policloroprenic preparat în laborator (M-327);

1.2. Polychloroprene solvent based adhesive G-03 (commercial product);

1.3. Isocyanate "Vetnentzer 500 FB" (as hardener);

1.4. Substrates:

- standard rubber vulcanizates (based on styrene-butadiene rubber);

- natural leather;

- synthetic leather (PVC based);

- EVAPREN (ethylene vinyl acetate based).

Basic Formulations and Compounding of Rubber Blends

1.2. Adeziv pe bază de solvent policloroprenic G-03 (produs comercial);

1.3. Izocianat "Vetnentzer 500 FB" (ca agent de întărire);

1.4. Substraturi:

- vulcanizate de cauciuc standard (pe bază de cauciuc stiren-butadienic);

- piele naturală;

- piele sintetică (pe bază de PVC);

- EVAPREN (pe bază de etilen-vinil-acetat).

Recepturi de bază și compoundarea amestecurilor de cauciuc

Table 1: Ingredients for rubber compounds
Tabelul 1: Ingrediente pentru compușii de cauciuc

Ingredient <i>Ingredient</i>	Amount <i>Cantitate</i>
Chloroprene rubber - CR <i>Cauciuc cloroprenic - CR</i>	100 phr
ZnO	7 phr
MgO	5 phr

The compounding of rubber compositions is performed by open laboratory mixing rolls with sizes: L/D 320x360, revolutions of the slower roll 25 min⁻¹ and friction 1.27.

Prepared rubber compounds are dissolved in volatile organic solvents, at a ratio of acetone: toluene: petrol = 1:1.1:1.3. Butylphenolformaldehyde resin (Alresen 565R) is added to the solution. Then the adhesive is subjected to analysis [1, 5, 6].

Methods for Investigation

Determination of the Viscosity by Hoppler Viscometer

The adhesive is poured into a test tube and equilibrated at 20°C and above a glass ball is mounted, which is loaded with weights. The time of passing the ball through the solution in the tube is measured. The existing structures in the polymer solution are destroyed when the ball crosses. This viscometer is used to determine the dynamic viscosity. It is calculated using the following formula:

Compoundarea compozițiilor de cauciuc s-a efectuat prin amestecare în laborator cu ajutorul unui valț cu cilindri cu dimensiunile: L/l 320x360, rotația cilindrului mai lent fiind de 25 min⁻¹ și fricțiunea 1,27.

Amestecurile de cauciuc preparate se dizolvă în solvenți organici volatili, la un raport acetonă: toluen: petrol = 1:1.1:1.3. Se adaugă rășină butil-fenol-formaldehidică (Alresen 565R) în soluție. Apoi adezivul este supus analizei [1, 5, 6].

Metode de investigare

Determinarea vâscozității cu ajutorul viscozimetrului Hoppler

Adezivul este turnat într-o eprubetă și echilibrat la 20°C, iar deasupra se așază o bilă din sticlă încărcată cu greutate. Se măsoară timpul trecerii bilei prin soluția din eprubetă. Structurile existente din soluția polimerică se distrug atunci când trece bila. Viscozimetrul se utilizează pentru a determina vâscozitatea dinamică. Aceasta se calculează cu următoarea formulă:

$$\eta = k \cdot p \cdot t \quad (1)$$

where η – viscosity [cP]; κ – constant of relatively tube; p – shear stress [g/cm^2]; t – time for passage of the ball [s].

Determination of the Concentration of Solid Substance

The method is applied to control during the preparation and use of adhesives. The method is weight. Samples are subjected to drying to complete evaporation of the solvents.

Optical Microscopy

Optical microscopy is one of physical methods which are applied when studying the structure of polymers [7]. Polarizing microscope is used for morphological studies. Diluted adhesive solutions are prepared in the presence and absence of a hardener. These solutions are poured on slides and then 2 hours after evaporation of the solvents, adhesive film is formed. The films are subjected to mechanical impact by metal blade. In the resulting texture are made repeated measurements with graticule in different areas of its deformation band width (d) and total width of the texture (L). The ratio between the total width of the deformation texture and the deformation band width is represented by coefficient of mechanical crystallization (CMC) of the adhesive. For accurate determination of the CMC at least 10 measurements must be made.

Determination of Peel Resistance

To determine the strength of adhesive joint by peel resistance tests samples are prepared by the same standard material with thickness 2 mm. The dimensions of samples are 150x20 mm. They are subjected to mechanical treatment and cleaning by organic solvent and the adhesive is applied twice on the surface of the substrate. Substrates undergo activation in shock activator at 70-80°C after appropriate drying time of the adhesive film. The samples are joined and are pressed and subjected to separation. The disbonding is done on dynamometer at a speed of 100 mm/min. The load (power) is recorded, causing the bond to break in each of the zones. Then the peel strength [N/mm] of the investigated samples is calculated.

unde η – vâscozitatea [cP]; κ – constanta relativă; p – tensiune de forfecare [g/cm^2]; t – timpul de trecere a bilei [s].

Determinarea concentrației de substanțe solide

Metoda se aplică pentru control la prepararea și utilizarea adezivilor și se realizează prin cântărire. Probele sunt supuse uscării până la evaporare completă a solvenților.

Microscopie optică

Microscopia optică este una din metodele fizice aplicate la studierea structurii polimerilor [7]. Microscopul cu polarizare este utilizat pentru studii morfologice. Se prepară soluții adezive diluate în prezența și în absența unui agent de întărire. Se toarnă aceste soluții pe lamele, apoi, la 2 ore după evaporarea solvenților se formează pelicula adezivă. Peliculele sunt supuse unui impact mecanic cu lama de metal. În textura rezultată se fac măsurători repetate cu reticul în diferite zone ale lățimii benzii de deformare (d) și în lățimea totală a texturii (L). Raportul dintre lățimea totală a texturii de deformare și lățimea benzii de deformare este reprezentat de coeficientul de cristalizare mecanică (CMC) a adezivului. Pentru determinarea exactă a CMC trebuie să se efectueze cel puțin 10 măsurători.

Determinarea rezistenței la desprindere

Pentru a determina rezistența fixării adezivului prin teste de rezistență la desprindere se pregătesc mostre din același material standard cu grosimea de 2 mm. Dimensiunile probelor sunt 150x20 mm. Acestea sunt supuse unui tratament mecanic și unei curățări cu solvent organic și se aplică adeziv de două ori pe suprafața substratului. Substraturile sunt supuse activării într-un activator la 70-80°C după timpul adecvat de uscare a peliculei adezive. Probele se unesc și se presează, apoi sunt supuse separării. Dezlipirea se face pe dinamometru la o viteză de 100 mm/min. Se înregistrează sarcina (puterea), care provoacă ruperea legăturii adezive în fiecare zonă. Se calculează apoi rezistența la desprindere [N/mm] a probelor investigate.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of Viscosity of Investigated Adhesives

In order to determine the viscosity of both types of polychloroprene adhesives we used Hoppler Reoviscometer. Measurements were performed at the same temperature, respectively 20°C, but under different shear stresses. Rheological characteristics are presented in Table 2 and Table 3.

Table 2: Viscosity of polychloroprene adhesive M-327 (laboratory prepared)
Tabelul 2: Vâscozitatea adezivului policloroprenic M-327 (preparat în laborator)

Adhesive Adeziv	Shear stress, g/cm ² Tensiuni de forfecare, g/cm ²	Viscosity, [cP] Vâscozitate, [cP]
Chloroprene adhesive M-327 Adeziv cloroprenic M-327	20	1940
	50	1505
	70	1351

Table 3: Viscosity of polychloroprene adhesive G-03 (commercial product)
Tabelul 3: Vâscozitatea adezivului policloroprenic G-03 (produs comercial)

Adhesive Adeziv	Shear stress, g/cm ² Tensiuni de forfecare, g/cm ²	Viscosity, [cP] Vâscozitate, [cP]
Chloroprene adhesive G-03 Adeziv cloroprenic G-03	30	1938
	50	1726
	80	1275

Data from these tables show that the studied polymer solutions exhibit non-Newtonian behavior because they get different values Δf viscosity at different shear stresses i.e. anomalous or effective viscosity is observed. This means that under different conditions of deformation, due to shear stress, part of over molecular structures are destroyed and new ones form. These polymer solutions are viscous-elastic materials in rheological terms and the phenomenon thixotropy, i.e. the structure formation, is inherent to them.

Determination of the Solid Content

The results of solid content in adhesive compositions are presented in Table 4.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Determinarea vâscozității adezivilor investigați

Pentru a determina vâscozitatea ambelor tipuri de adezivi policloroprenici s-a utilizat reovâscozimetrul Hoppler. Măsurătorile s-au efectuat la aceeași temperatură, și anume 20°C, însă la diferite tensiuni de forfecare. Caracteristicile reologice sunt prezentate în Tabelul 2 și Tabelul 3.

Datele din aceste tabele arată că soluțiile polimerice studiate prezintă comportament nenenewtonian deoarece se obțin valori diferite ale vâscozității la diferite tensiuni de forfecare, adică se observă vâscozitate anormală sau eficientă. Acest lucru înseamnă că în diferite condiții de deformare, datorită tensiunii de forfecare, se distruge o parte din structurile supramoleculare și se formează altele noi. Aceste soluții polimerice sunt materiale viscoelastice din punct de vedere reologic, iar fenomenul de tixotropie, adică formarea de structuri, este inerent acestora.

Determinarea conținutului de materii solide

Rezultatele determinării conținutului de materii solide în compozițiile adezive sunt prezentate în Tabelul 4.

Table 4: Solid content in investigated adhesives
 Tabelul 4: Conținutul de materii solide în adezivii investigați

Adhesive Adeziv	Solid content, [%] Conținut solide, [%]
M-327	23.9
G-03	20.6

Results of Microscopic Investigations

Determination of the Coefficient of Mechanical Crystallization (CMC)

Optical microscopy is a method that visually presents the processes of crystallization of chloroprene rubber involved in adhesives [7]. The values of the coefficient of mechanical crystallization (CMC) also give information about these processes [8].

The calculated coefficients of mechanical crystallization of the two polychloroprene adhesives: M-327 (laboratory prepared) and G-03 (commercial product) in the presence and absence of the hardener are presented in Figure 1. The films were subjected to mechanical impact, resulting in breakage of the film using a metal blade.

From the results obtained it can be concluded that the adhesive compositions with hardener have higher values for the coefficient of mechanical crystallization than those without hardener. This demonstrates the increasing degree of crystallization in the presence of hardener.

Rezultatele investigațiilor microscopice

Determinarea coeficientului de cristalizare mecanică

Microscopia optică este o metodă care prezintă vizual procesele de cristalizare ale cauciucului cloroprenic din adezivi [7]. Valorile coeficientului de cristalizare mecanică (CMC) oferă, de asemenea, informații cu privire la aceste procese [8].

Coeficienții de cristalizare mecanică calculați pentru cei doi adezivi policloroprenici: M-327 (preparat în laborator) și G-03 (produs comercial), în prezența și în absența agentului de întărire, sunt prezentați în Figura 1. Peliculele au fost supuse unui impact mecanic, rezultând în ruperea peliculei cu ajutorul unei lame metalice.

Din rezultatele obținute se poate concluziona că adezivii cu agent de întărire au valori mai ridicate pentru coeficientul de cristalizare mecanică decât cei fără întăritor. Acest lucru demonstrează creșterea gradului de cristalizare în prezența întăritorului.

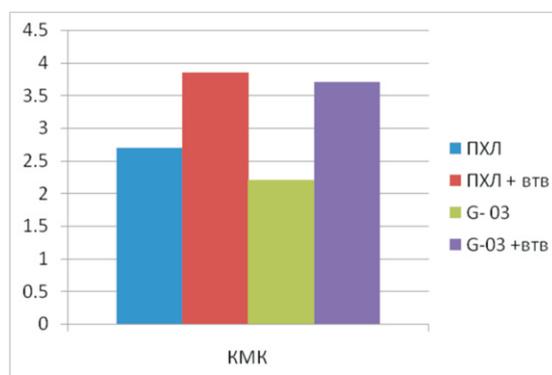


Figure 1. Coefficient of Mechanical Crystallization (KMK)
 Figura 1. Coeficientul de cristalizare mecanică

Analysis of Morphological Studies of Polymers

Morphological studies give an idea of overmolecular structures in the polymer itself [7, 9]. We use adhesives based on chloroprene rubber, which is characterized by crystallization ability. In order to establish the degree of crystallization of elastomer itself in adhesive compositions we made microscopic photos. From the observation of the formation of adhesive films textures, conclusions can be made regarding the reasons for the formation of weaker or stronger adhesive joint.

Figures 2 and 3 show microscopic photos of laboratory adhesive M-327 in the absence and presence of hardener.

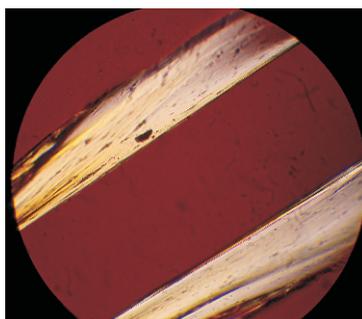


Figure 2. Adhesive M-327 without hardener, standing of the film 2 h
Figura 2. Adezivul M-327 fără agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

Observations show that the crystalline texture of the adhesive M-327 is improved in the presence of hardener "Vernetzer" 500 FB in the composition and more clearly expressed fibrils are observed (Figure 3).

Analiza studiilor morfologice ale polimerilor

Studiile morfologice dau informații asupra structurilor supramoleculare din polimer [7, 9]. S-au utilizat adezivi pe bază de cauciuc cloroprenic, caracterizat de capacitatea sa de cristalizare. Pentru a stabili gradul de cristalizare al elastomerului în sine, s-au făcut fotografiile microscopice în compozițiile adezive. Din observarea formării texturilor peliculelor adezive se pot deduce motivele formării unor legături adezive mai slabe sau mai puternice.

Figurile 2 și 3 prezintă fotografiile microscopice ale adezivului M-327 preparat în laborator în absența și în prezența întăritorului.

Observațiile arată că textura cristalină a adezivului M-327 s-a îmbunătățit în prezența agentului de întărire "Vernetzer" 500 FB în compoziție și se observă mai clar fibrilele (Figura 3).

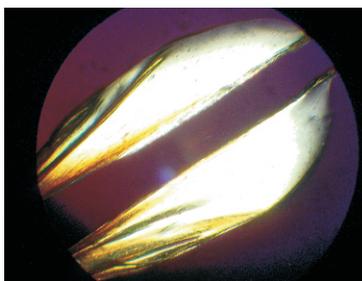


Figure 3. Adhesive M-327 with hardener, standing of the film 2 h
Figura 3. Adezivul M-327 cu agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

The overmolecular structure of the adhesive film based on chloroprene rubber (G-03) is presented in Figure 4. Figure 5 shows the same adhesive film, but in the presence of hardener "Vernetzer" 500FB.

Structura supramoleculară a peliculei adezive pe bază de cauciuc cloroprenic (G-03) este prezentată în Figura 4. Figura 5 arată aceeași peliculă adezivă, dar în prezența agentului de întărire "Vernetzer" 500FB.

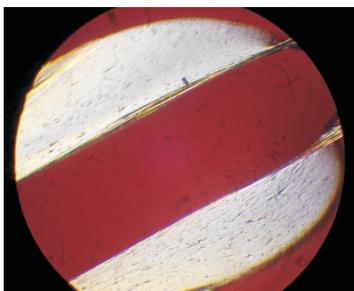


Figure 4. Adhesive G-03 without hardener, standing of the film 2 h
 Figura 4. Adezivul G-03 fără agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

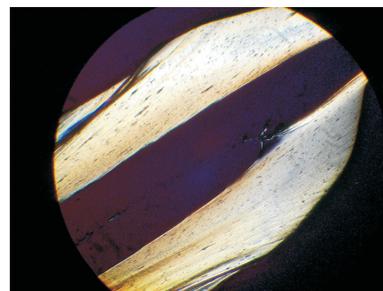


Figure 5. Adhesive G-03 with hardener, standing of the film 2 h
 Figura 5. Adezivul G-03 cu agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

Surveys show that the hardener improves the degree of crystallization in these adhesive films (Figure 5). More intense fibrillar structure was observed in laboratory obtained adhesive M-327 than in commercial product G-03 in presence of hardener. This is confirmed by data from mechanical tests on the poor adhesion of the G-03 to a variety of substrates. The most likely reason for the slight crystalline texture and poor adhesiveness properties of this adhesive is maybe due to the low crystallization degree of chloroprene rubber used and the absence of tackifying resin in its composition.

Figure 6 presents the crystalline structure of adhesive M-327 in polarized light, and Figure 7 - picture of the same adhesive with hardener, the film stays for 48h.

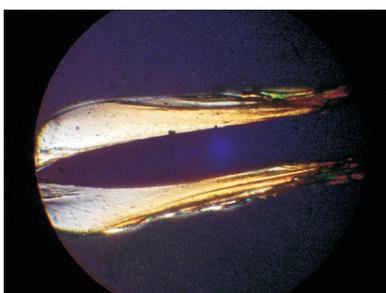


Figure 6. Adhesive M-327 without hardener, standing of the film 48 h
 Figura 6. Adezivul M-327 fără agent de întărire, aspect peliculă după 48 h

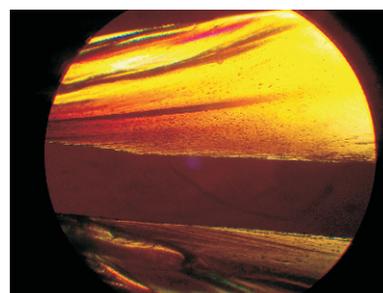


Figure 7. Adhesive M-327 with hardener, standing of the film 48 h
 Figura 7. Adezivul M-327 cu agent de întărire, aspect peliculă după 48 h

It is found that the longer stay of films has a positive impact on the crystallization ability of the

Se constată că durata mai mare a menținerii peliculei are un impact pozitiv asupra capacității de

polymer in the adhesive compositions. There is a presence of more and more pronounced fibrillar structures. The reason is the evaporation of all solvents and conditions for the crystallization process done.

For stays of 48 hours in the adhesive G-03, crystallization process is fully completed leading to a more developed texture, which is missing in the same adhesive, but with a shorter stay of 2 hours.

Microscopic images indicate that the presence of the hardener increases the cohesion forces within the adhesive film as it crosslinks the macromolecules of rubber and creates a strong bond between them, but in contrast, it weakens the adhesion forces between the adhesives and substrate.

Figure 8 presents a microscopic photo of G-03, the film stays 48 h, while Figure 9 presents the same adhesive film but in the presence of hardener. The presence of hardener makes the texture more intense.

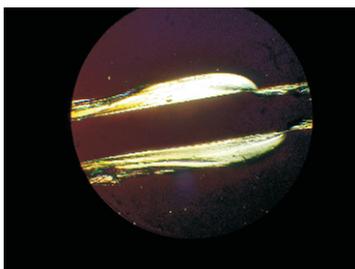


Figure 8. Adhesive G-03 without hardener, standing of the film 48 h

Figura 8. Adezivul G-03 fără agent de întărire, aspect peliculă după 48 h

The fibrillar texture of adhesive M-327 (Figure 6 and Figure 7) is more pronounced than that of adhesive G-03 (Figure 8 and Figure 9). This proves that in the composition of laboratory adhesive M-327 is involved chloroprene rubber with a higher degree of crystallization. This is confirmed by data CMC (Figure 1).

Results of Determining Peel Strength

Different samples were prepared and tested on a dynamometer. Adhesive films of both types of adhesives dry respectively: first layer - 10 minutes and a second layer - 20 minutes. Reported results of the final peel strength (7 days), type of substrates treatment, nature of disbonding are presented in Tables 5 and Table 6.

crystalizare a polimerului în compozițiile adezive. Se observă prezența unor structuri fibrilare din ce în ce mai pronunțate. Motivul îl reprezintă evaporarea tuturor solvenților și realizarea condițiilor necesare pentru procesul de cristalizare.

La menținerea adezivului G-03 timp de 48 de ore, procesul de cristalizare are loc în totalitate, ducând la o textură mai dezvoltată, care lipsește în cazul menținerii aceluiași adeziv un timp mai scurt, de 2 ore.

Imaginile microscopice indică faptul că prezența întăritorului crește forțele de coeziune în pelicula adezivă, întrucât aceasta reticulează macromoleculele de cauciuc și creează o legătură puternică între acestea, însă slăbește forțele de aderență dintre adezivi și substrat.

Figura 8 prezintă o fotografie microscopică a G-03, în care pelicula este lăsată timp de 48 h, iar Figura 9 prezintă aceeași peliculă adezivă, dar în prezența întăritorului. Prezența întăritorului face textura mai intensă.

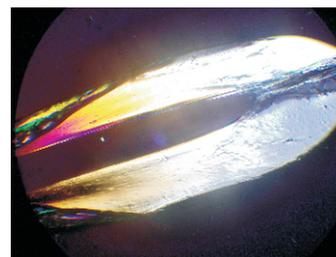


Figure 9. Adhesive G-03 with hardener, standing of the film 48 h

Figura 9. Adezivul G-03 cu agent de întărire, aspect peliculă după 48 h

Textura fibrilară a adezivului M-327 (Figura 6 și Figura 7) este mai pronunțată decât cea a adezivului G-03 (Figura 8 și Figura 9). Acest lucru demonstrează că în componența adezivului preparat în laborator M-327 intră cauciuc cloroprenic cu un grad mai mare de cristalizare. Acest lucru este confirmat de datele CMC (Figura 1).

Rezultatele determinării rezistenței la desprindere

S-au pregătit diferite probe și s-au testat pe un dinamometru. Ambele tipuri de pelicule adezive au fost lăsate să se usuce, astfel: primul strat - 10 minute și al doilea strat - 20 minute. Rezultatele raportate cu privire la rezistența la desprindere finală (7 zile), tipul de tratament al substraturilor, natura dezlipirii sunt prezentate în Tabelele 5 și 6.

Figures 10 and 11 clearly show the influence of the hardener on the peel strength.

Figurile 10 și 11 arată clar influența agentului de întărire asupra rezistenței la desprindere.

Table 5: Physico-mechanical properties of adhesive M-327
Tabelul 5: Proprietățile fizico-mecanice ale adezivului M-327

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	4.6	20	2.3	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	2.8	20	1.4	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	2.3	20	1.65	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	1.5	20	0.75	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Natural leather / Natural leather <i>Piele naturală / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	1.8	20	0.9	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Natural leather / Natural leather <i>Piele naturală / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	0.9	20	0.45	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Cleaning with organic solvent <i>Curățare cu solvent organic</i>	M-327	0.9	20	0.45	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Cleaning with organic solvent <i>Curățare cu solvent organic</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	1.0	20	0.5	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>

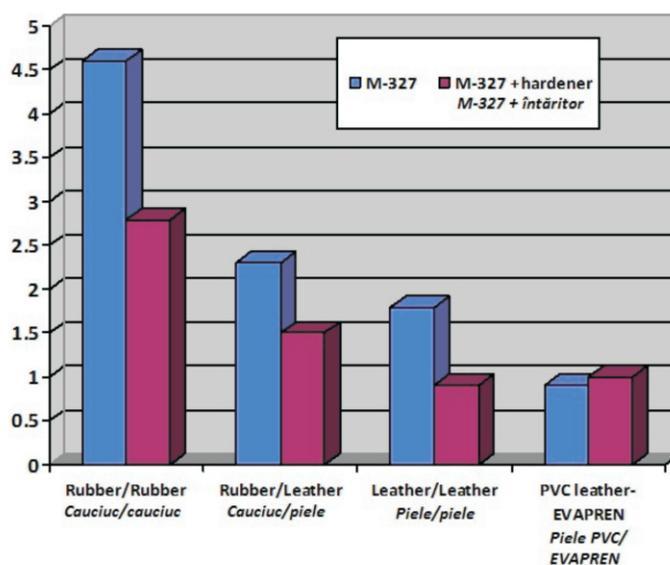


Figure 10. Peel resistance after 168 hours for adhesive M-327
 Figura 10. Rezistența la desprindere după 168 ore pentru adezivul M-327

Table 6: Physico-mechanical properties of adhesive G-03
 Tabelul 6: Proprietățile fizico-mecanice ale adezivului G-03

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03	3.1	20	1.55	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întărire</i>	2.8	20	1.4	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03	1.8	20	0.9	Cohesive failure on a leather <i>Lipsă de aderență pe piele</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întărire</i>	0.6	20	0.3	Cohesive failure on a leather <i>Lipsă de aderență pe piele</i>

Table 6: Continued
Tabelul 6: Continuare

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Leaching with organic solvent <i>Solubilizare cu solvent organic</i>	G-03	1.5	20	0.75	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Leaching with organic solvent <i>Solubilizare cu solvent organic</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întărire</i>	1.6	20	0.8	Cohesive failure <i>Lipsă de aderență</i>

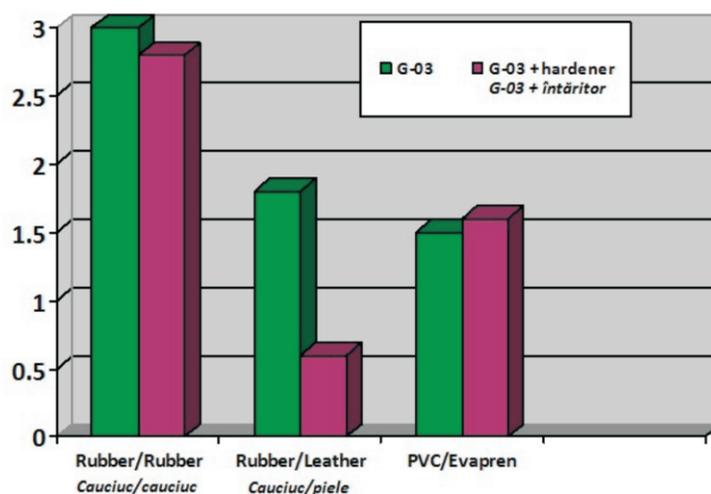


Figure 11. Peel resistance after 168 hours for adhesive G-03
Figura 11. Rezistența la desprindere după 168 ore pentru adezivul G-03

The adhesives based on chloroprene rubber are suitable mainly for bonding parts of the shoe. The results presented in Figure 10 and Figure 11 show that by adding hardener to both types of adhesives, the values of peel resistance decreased. The presence of a hardener, as traced by microscopic studies, increases the crystallization capability of these adhesives [10]. It also leads to increased cohesion forces in the film, but it weakens the adhesion between the adhesive and substrate. This trend is observed in both types of

Adezivii pe bază de cauciuc cloroprenic sunt adecvați mai ales pentru lipirea unor părți ale încălțămintei. Rezultatele prezentate în Figura 10 și Figura 11 arată că, prin adăugarea unui întăritor ambelor tipuri de adezivi, valorile rezistenței la desprindere au scăzut. Prezența unui întăritor, după cum s-a urmărit prin studii microscopice, crește capacitatea de cristalizare a acestor adezivi [10]. De asemenea, duce la creșterea forțelor de coeziune în peliculă, însă slăbește aderența între adeziv și substrat.

adhesives. Adding phenolformaldehyde resin to compositions of chloroprene adhesives increases the adhesion forces and heat resistance of the adhesive, which to some extent compensates the reduced adhesion by the action of the hardener (isocyanate). Nevertheless, laboratory adhesive M-327 showed higher adhesive ability than the G-03.

Different trend was observed in the bonding of substrates, in the case of synthetic leather based on PVC with high content of plasticizers. In these substrates was observed, even a minor degree, a slight increase on the peel strength in the presence of hardener in adhesive composition. The results obtained once again confirm the claim of interaction of isocyanate groups of the hardener with greasing agents in these materials [1, 7].

Many factors influence the technology of adhesive: viscosity and concentration of the adhesive, type of adhesive, the curing time of adhesive film, activation, nature, type of substrate treatments and others [1, 11].

CONCLUSIONS

- Using optical microscopy method it can be found why a strong adhesive bond does not form at these adhesives.
- The presence of hardener in the adhesive compositions made crystalline structure more intense, which is observed by microscopic images confirmed by the data from the coefficient of mechanical crystallization.
- Mechanical tests confirm the conclusion of morphological studies on improving the cohesion and weakening the adhesion forces in the presence of hardener in the adhesive compositions.

REFERENCES

1. Kardashov, D.A., Synthetic Adhesives (in Russian), Chemistry ed., **1976**.
2. Boyadjiev, C., Handbook of Adhesives (in Bulgarian), Technique ed., **1976**.
3. Zaharov, N.D., Chloroprene Rubber and Vulcanizates Based on Chloroprene Rubber (in Russian), Chemistry Ed., **1978**.
4. Panayotov, I.M., Fakirov, S., Chemistry and Physics of Polymers (in Bulgarian), Science and Art Ed., **2005**.
5. Keibal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F., Sergeev, G.N., *Rubber and Vulcanizates* (in Russian), **2005**, 2, 49.
6. Nikulcheva, N.G., Prohorov, V.T., *Science-Manufacturing* (in Russian), **2000**, 30.

Această tendință se observă la ambele tipuri de adezivi. Adăugarea de rășină fenol-formaldehidică la compozițiile de adezivi cloroprenici crește forțele de aderență și rezistența la căldură a adezivilor, ceea ce compensează într-o anumită măsură aderența redusă prin acțiunea întăritorului (izocianat). Cu toate acestea, adezivul preparat în laborator M-327 a demonstrat o capacitate de aderență mai mare decât adezivul G-03.

S-a observat o tendință diferită la lipirea substraturilor, în cazul pielii sintetice pe bază de PVC cu conținut ridicat de plastifianți. La aceste substraturi s-a observat, chiar și într-o mică măsură, o ușoară creștere a rezistenței la desprindere în prezența întăritorului în compoziția adezivă. Rezultatele obținute confirmă încă o dată interacțiunea grupărilor izocianat ale întăritorului cu agenții de ungere în aceste materiale [1, 7].

Mulți factori influențează tehnologia adezivilor: vâscozitatea și concentrația adezivului, tipul de adeziv, timpul de întărire al peliculei adezive, activarea, natura, tipul tratamentului aplicat substratului și altele [1, 11].

CONCLUZII

- Prin utilizarea microscopiei optice se poate afla de ce nu se formează legături adezive puternice la acești adezivi.
- Prezența întăritorului în compoziția adezivilor a dus la o structură cristalină mai intensă, ceea ce se observă cu ajutorul imaginilor microscopice confirmate de datele coeficientului de cristalizare mecanică.
- Testele mecanice confirmă concluziile studiilor morfologice cu privire la îmbunătățirea coeziunii și slăbirea forțelor de aderență în prezența agentului de întărire în compozițiile adezivilor.

7. Dimitrov, R.I., Kautschuk, Gummi Kunststoffe, 35, 11/82, S 934- 938.
8. Evtimova, R., Dimitrov, R., Thcekov, V., *Leather and Shoes Journal* (in Bulgarian), **2004**, 3, 19.
9. Jankauskaitė, V., Žukienė, K., Miskus, K., *J Mater Sci*, **2005**, 11, 3, 239-247.
10. Zheleva, D., Vasileva, V., Innovative Aspects for Leather Industry, Proceedings of II International Leather Engineering Congress, Izmir, Turkey, **2011**, 293-300.
11. Alexandrescu, L., Vilsan, M., Leca, M., Moldovan, Z., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 2, 49-60.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COLLAGEN:AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITES

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPOZITELOR COLAGEN:FOSFAT DE CALCIU AMORF

Maria Diana VRANCEANU^{1*}, Rami SABAN¹, Madalina Georgiana ALBU², Iulian ANTONIAC¹

¹Politehnica University of Bucharest, 313 Independentei Street, 060042, Bucharest, Romania, email: vranceanudiana@gmail.com

²INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu Street, 031215, Bucharest, Romania, email: madalinaalbu@gmail.com

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COLLAGEN:AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITES

ABSTRACT. Collagen:amorphous calcium phosphate compositions were prepared by lyophilization and spongy composites for regeneration of bone defects were obtained. The spongy composites were characterized by Fourier transform infra-red (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), water absorption and enzymatic degradation by collagenase. The results showed spongy composites with interconnected pores with embedded particles of mineral phase. Their biodegradation is less for the composite with 75% amorphous calcium phosphate (ACP3), as results of FT-IR and collagenase degradation showed. Due to their properties, the obtained composites could be potential biomaterials for bone tissue engineering.

KEY WORDS: composite, collagen, amorphous calcium phosphates, enzymatic stability.

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPOZITELOR COLAGEN:FOSFAT DE CALCIU AMORF

REZUMAT. Compozitele collagen:fosfat de calciu amorf au fost preparate prin liofilizare, obținându-se astfel compozite poroase pentru tratarea defectelor osoase. Compozitele poroase au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), microscopie electronică (SEM), absorbție de apă și degradare în colagenază. Rezultatele au evidențiat compozite poroase cu o rețea de pori interconectați și particule ceramice încorporate. Biodegradarea compozitelor cu 75% fosfat de calciu amorf (ACP3) se realizează mai lent, fapt susținut de rezultatele obținute prin FT-IR și degradarea cu colagenază. Datorită proprietăților acestora, compozitele obținute ar putea fi biomateriale pentru ingineria țesutului osos.

CUVINTE CHEIE: compozite, collagen, fosfat de calciu amorf, stabilitate enzimatică.

LA PRÉPARATION ET LA CARACTÉRISATION DES COMPOSITES COLLAGÈNE: PHOSPHATE DE CALCIUM AMORPHE

RÉSUMÉ. Les composites collagène: phosphate de calcium amorphe ont été obtenus par lyophilisation, en obtenant ainsi des composites poreux pour le traitement des défauts osseux. Les composites poreux ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'absorption d'eau et la dégradation par la collagénase. Les résultats ont montré des composites poreux avec un réseau de pores interconnectés et de particules céramiques incorporées. La biodégradation des composites avec du phosphate de calcium amorphe (75% ACP3) se fait plus lentement, fait confirmé par les résultats obtenus par FT-IR et par la dégradation par la collagénase. En raison de leurs propriétés, les composites obtenus peuvent être biomatériaux pour l'ingénierie tissulaire osseuse.

MOTS CLÉS: composites, collagène, phosphate de calcium amorphe, stabilité enzymatique.

INTRODUCTION

Bone tissue engineering provides a new way for regenerating bone tissues to repair damaged or diseased ones completely [1]; the technique should have a highly porous network as a scaffold to promote cells proliferation *in vitro* and finally form bone tissues in the body [2, 3].

The scaffolds are made of biodegradable materials with biocompatibility for eliminating host immune rejection response, biodegradability for ensuring complete tissue regeneration in the repair

INTRODUCERE

Pentru refacerea osoasă completă sau parțială a defectelor osoase, ingineria țesutului osos oferă o nouă modalitate de regenerare osoasă [1], folosind o arhitectură tridimensională extrem de poroasă, care să favorizeze proliferarea celulară *in vitro* pentru ca în final să ducă la formarea de țesut osos în corpul uman [2, 3].

Scaffoldurile sunt realizate din materiale biodegradabile, biocompatibile pentru a elimina răspunsul imun din partea gazdei; sunt biodegradabile pentru a asigura regenerarea completă a țesutului osos

* Correspondence to: Maria Diana VRANCEANU, Politehnica University of Bucharest, 313 Independentei Street, 060042, Bucharest, Romania, email: vranceanudiana@gmail.com

area, and osteoconduction for facilitating bone formation.

In the clinical setting, bone grafting procedures are frequently performed to enhance bone repair and regeneration in a variety of clinical conditions. Bone grafting options vary from autologous bone to several bone graft substitutes. Many biomaterials including polymers and inorganic/organic composites have been prepared, aiming to act as scaffolds for bone tissue engineering in recent years [4, 5].

Collagen scaffolds have been reported to promote, attach, differentiate and grow osteoblast cells and to enhance bone formation. The disadvantage of using collagen as a biomaterial for tissue repair is its high degradation rate, which rapidly leads to loss of mechanical properties [6]. Development of biocomposite materials for hard tissue repair or replacement has been an active research area in the recent years [7].

The incorporation of different calcium phosphate ceramics into the polymeric matrix could improve not only the mechanical properties of the material, but also its bioactivity and biological behaviour [8]. The main driving force behind the use of calcium orthophosphates as bone substitute materials is their chemical similarity to the mineral component of mammalian bones and teeth [9].

Amorphous calcium phosphates (ACPs) represent a unique class of biomedically relevant calcium orthophosphate salts, having variable chemical properties, but essentially identical glass-like physical properties. Amorphous calcium phosphate (ACP) is an essential mineral phase formed in mineralized tissues and the first commercial product as artificial hydroxyapatite.

It has been demonstrated that ACP has better osteoconductivity and biodegradability than tricalcium phosphate and hydroxyapatite *in vivo* [10]. Moreover, it can increase alkaline phosphatase activities of mesoblasts, enhance cell proliferation and promote cell adhesion. The unique role of ACP during the formation of mineralized tissues makes it a promising candidate material for tissue repair and regeneration. ACP may also be a potential remineralizing agent in dental applications [11].

ACP has been widely applied in biomedical field due to its excellent bioactivity, high cell adhesion,

în zona afectată și sunt osteoconductive pentru a facilita formarea de țesut osos nou.

Printre cele mai întâlnite metode care favorizează refacerea și regenerarea osoasă într-o varietate de condiții clinice se numără procedurile de grefare osoasă. În ceea ce privește grefarea osoasă, aceasta poate varia de la utilizarea autogrefelor și până la substituție de grefe osoase. În ultimii ani, în ingineria țesutului osos, o atenție deosebită a fost acordată numeroaselor biomateriale care au fost dezvoltate ca scaffolduri, printre acestea enumerându-se polimerii și compozitele de tip anorganic/organic [4, 5].

A fost raportat faptul că suporturile pe bază de colagen promovează atașarea, diferențierea și creșterea celulelor osteoblaste și favorizează formarea noului os. Dezavantajul utilizării colagenului ca biomaterial pentru refacerea țesutului constă în viteza sa de degradare mare, care duce la o pierdere rapidă a proprietăților mecanice ale acestuia [6]. Dezvoltarea de noi biomateriale compozite pentru refacerea sau substituția țesutului dur este unul din domeniile foarte active din ultimii ani [7].

Încorporarea diferitelor tipuri de fosfați de calciu într-o matrice polimerică poate duce nu doar la îmbunătățirea proprietăților mecanice, dar și a bioactivității și a comportamentului biologic al materialului final [8]. Principala motivație în utilizarea ortofosfaților de calciu ca material de substituție osoasă este asemănarea chimică cu faza minerală prezentă în țesutul osos [9].

Fosfații de calciu amorf (ACP) reprezintă o clasă unică a sărurilor de ortofosfați de calciu, cu proprietăți fizice și chimice similare biosticlelor. Fosfatul de calciu amorf este un mineral esențial, întâlnit în țesutul mineralizat, fiind primul produs comercializat ca hidroxiapatită artificială.

A fost demonstrat faptul că ACP prezintă caracteristici de osteoconductivitate și biodegradabilitate *in vivo*, mai bune decât HAp și TCP [10]. Mai mult decât atât, poate duce la creșterea activității fosfatazei alcaline de mesoblaste, sporește proliferarea și promovează adeziunea celulară. Rolul unic al ACP din timpul formării țesutului mineralizat, face din acesta un candidat promițător pentru refacerea și regenerarea țesutului osos. De asemenea, ACP-ul poate fi folosit ca potențial agent de mineralizare în aplicațiile dentare [11].

ACP a fost folosit în mod extensiv în aplicațiile medicale datorită bioactivității remarcabile, ratei de

adjustable biodegradation rate and good osteoconduction [12, 13].

Various compounds from calcium phosphate family have been extensively investigated as hard tissue repair materials due to their excellent biocompatibility [14]. It has been shown that the rate of new bone formation coincides more closely with the resorption rate of poorly crystalline apatites and ACP [15].

Recently, materials with ACP, hydroxyapatite and other calcium phosphate family members have been extensively investigated for alternative bone repair due to the limitations of traditional materials such as potential immunogenicity, insufficient supply and so on [16].

ACP and ACP/biopolymer composites have emerged as a new class of bone tissue engineering scaffold materials. It is believed that ACP will be used even more extensively in the future due to the fast development of tissue engineering techniques and applied material science.

The aim of this study is to investigate the influence of the inorganic component on the morpho-structural characteristics and biodegradation of some biocomposites based on collagen (Coll) with amorphous calcium phosphate (ACP) used in bone regeneration.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Type I fibrillar collagen gel (Coll) having a concentration of 2.11% w/w and acid pH (3.2) was extracted from calf hide by a technology previously described [17, 18]. ACP particles were purchased from Plasma Biotol Limited, UK. Collagenase of *Clostridium histolyticum* was purchased from Sigma-Aldrich (USA) and glutaraldehyde (GA) from Merck (Germany). Sodium hydroxide and phosphate buffer solution (PBS), pH 7.4 were of analytical grade.

Preparation of Collagen – ACP Composites

Collagen (Coll) gel (1.2%) was the basic material for composite preparation. ACP particles were added to collagen at ratios of Coll:ACP = 75:25 (ACP1), Coll:ACP =

biodegradare controlabile și a unei osteoconductivități bune [12, 13].

O multitudine de compuși ce fac parte din clasa fosfaților de calciu au fost intens investigați ca materiale de refacere a țesutului osos datorită unei biocompatibilități foarte bune [14]. A fost demonstrat că rata de formare a noului os coincide cu rata de resorbție a apatitei slab cristalină și a ACP-ului [15].

Recent, materialele cu ACP, HAP și alți compuși din clasa fosfaților de calciu au fost cercetate în mod intens ca materiale alternative în refacerea defectelor osoase, deoarece materialele tradiționale prezintă limitări din punctul de vedere al imunogenității, resurselor care pot fi insuficiente etc. [16].

Compozitele pe bază de ACP și ACP/biopolimer au format o nouă clasă de materiale în ingineria țesutului osos. Datorită biocompatibilității și osteoconductivității excelente pe care le prezintă, acest tip de material este adecvat pentru refacerea și substituția osoasă. Ca urmare a dezvoltării rapide a tehnicilor de inginerie tisulară și științei materialelor aplicate, se crede că pe viitor materialele de tip ACP vor atrage o atenție și mai mare asupra lor.

Scopul acestui studiu este de a cerceta influența fazei anorganice asupra caracteristicilor morfo-structurale și de biodegradare a biocompozitelor pe bază de collagen (Coll) cu fosfat de calciu amorf (ACP) utilizabile în regenerarea osoasă.

MATERIALE ȘI METODE

Materiale

Colagenul fibrilar de tip I (Coll) cu o concentrație inițială de 2.11% g/g și pH (3.2) a fost extras din piele crudă de vițel, conform unei tehnologii descrisă anterior [17, 18]. Particulele de ACP au fost achiziționate de la firma Plasma Biotol Limited, UK. Colagenaza din *Clostridium histolyticum* a fost achiziționată de la Sigma-Aldrich (SUA), iar aldehida glutarică (GA) de la Merck (Germania). Hidroxidul de sodiu și soluția tampon fosfat (PBS) cu pH 7.4 au fost de grad analitic.

Prepararea compozitelor collagen – ACP

Materialul de bază utilizat la obținerea compozitelor a fost gelul de collagen (1.2%). Particulele de ACP au fost adăugate în collagen în următoarele

50:50 (ACP2), Coll:ACP = 25:75 (ACP3) and then the pH was adjusted at 7.4. All gels were cross-linked with 0.25% glutaraldehyde (GA) (reported to the weight of dry collagen), then cast in polystyrene dishes and kept at 4°C for 24 hours. After the cross-linking they were freeze-dried (48 hours) in order to obtain porous scaffolds, as follows: cooling to -40°C (4 h), keeping up for 8 h, then freeze-dried at -40°C and 0.1 mbar for 10 hours, then heating to +20°C for 18 h at 0.1 mbar, then heating (6 h) to 30°C at and finally freeze-dried at +35°C at 0.01 mbar for 6 hours, using the Christ Model Delta 2–24 LSC freeze-dryer (Germany).

FT-IR Spectroscopy

The chemical reaction between the functional groups of collagen and the ceramic phase was evaluated by infrared spectroscopy using a JASCO 6200 FTIR Spectrometer. All spectra were recorded in absorption mode at 4 cm⁻¹ interval and 160 scans.

Water Up-take

The water up-take was determined by a conventional gravimetric procedure, in which pre-weighed composite samples of 1 cm diameter were allowed to swell in distilled water for a period of time (up to equilibrium swelling). Thereafter the samples were taken out of the water and gently pressed on a filter paper to remove the excess and weighed again using a sensitive balance. The swelling ratio (SR) was calculated from the following equation:

$$SR = (M_t - M_0) / M_0 \quad (1)$$

where M_t is the mass of the swollen gel at time t , and M_0 is the mass of the dry gel at time 0.

Enzymatic Degradation

Enzymatic degradation of composites was investigated by monitoring the weight loss depending on exposure time to collagenase solution. Composites with 1 cm diameter were accurately weighed, placed in PBS solution and collagenase (1 g/mL) and incubated at 37°C. At regular intervals the swollen composites were removed from degradation solution, blotted dry and weighed. The percent of

concentrații: Coll:ACP = 75:25 (ACP1), Coll:ACP = 50:50 (ACP2), Coll:ACP = 25:75 (ACP3), valoarea pH-ului fiind ajustată la 7.4. Gelurile au fost reticulate cu 0.25% aldehydă glutarică (raportată la substanță uscată), turnate în godeuri de polistiren și păstrate la 4°C timp de 24 ore. Pentru a obține o structură poroasă, după reticulare, probele au fost liofilizate timp de 48 de ore, după cum urmează: înghețare la -40°C (4 h), menținându-se apoi timp de 8 h, liofilizate la -40°C și 0.1 mbar timp de 10 ore, apoi încălzite la +20°C timp de 18 h la 0.1 mbar, încălzite (6 h) la 30°C, iar liofilizarea finală s-a făcut la +35°C la 0.01 mbar timp de 6 h, folosind un liofilizator Christ Model Delta 2–24 LSC (Germania).

Spectroscopie FT-IR

Reacția chimică dintre grupările funcționale ale collagenului și faza ceramică a fost evaluată prin spectroscopie FTIR, cu un spectrometru JASCO 6200 FTIR. Spectrele au fost înregistrate în absorbție la un interval de 4cm⁻¹ și 160 de scanări.

Absorbția de apă

Absorbția de apă a fost evaluată prin tehnică gravimetrică, în care compozitele au fost inițial cântărite, permițându-le apoi să se gonfleze în apă distilată o perioadă de timp (până la echilibru). La intervale regulate de timp, probele au fost îndepărtate din apă distilată, presate ușor pe hârtie de filtru pentru a îndepărta excesul de apă și cântărite din nou. Cantitatea de apă absorbită (SR) a fost calculată conform următoarei ecuații:

în care M_t – masa hidrogelului la timpul t , M_0 masa inițială a hidrogelului.

Degradare enzimatică

A fost investigată prin monitorizarea pierderii de masă în funcție de timpul de expunere la soluția de collagenază. Compozitele având diametrul de 1 cm au fost cântărite și introduse în soluție PBS și collagenază (1 g/mL) și incubate la 37°C. La intervale bine definite de timp, compozitele gonflate au fost îndepărtate din soluția de collagenază, uscate și cântărite. Pierderea de

composite degradation was determined by the following relation:

$$\begin{aligned} \% \text{ weight loss} &= (W_i - W_t) / W_i * 100 \\ \% \text{ pierdere de masă} &= (W_i - W_t) / W_i * 100 \end{aligned} \quad (2)$$

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

Scanning Electron Microscopy

The morphological aspects of the samples surface, the adhesion of ACP particles into the collagen matrix and pore interconnectivity were determined by Scanning Electron Microscopy, with a Philips ESEM XL 30 microscope. The EDX analyses completed the structural analysis, allowing an easy identification of the ceramic phases.

masă înregistrată în urma degradării a fost calculată cu următoarea ecuație:

unde W_i este masa inițială, W_t este masa după un timp t .

Microscopie electronică de baleiaj

Aspectele morfologice de la suprafața probei, adeziunea particulelor de ACP la matricea de collagen și interconectivitatea porilor au fost evaluate prin microscopie electronică de baleiaj, Philips ESEM XL 30. Analiza EDX a completat analiza structurală, permițând o ușoară identificare a fazei ceramice.

RESULTS AND DISCUSSIONS

FT-IR Spectroscopy

The FT-IR spectra for collagen reference composite (Coll) showed the characteristic peaks as follows: 3302 cm^{-1} (amide A), 3078 cm^{-1} (amide B), 1636 cm^{-1} (amide I), 1547 cm^{-1} (amide II) and 1239 cm^{-1} (amide III). The phosphate bands are located between 900 and 1200 cm^{-1} . The FT-IR measurements showed that there are no alterations of triple helix of collagen, because there are no changes in amide II, III and pyrrolidine ring of collagen.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Spectroscopie FT-IR

Spectrul FTIR obținut pentru proba de collagen (Coll) prezintă următoarele peak-uri: 3302 cm^{-1} (amidă A), 3078 cm^{-1} (amidă B), 1636 cm^{-1} (amidă I), 1547 cm^{-1} (amidă II) și 1239 cm^{-1} (amidă III). Benzile fosfat sunt localizate în intervalul 900-1200 cm^{-1} . Măsurătorile FTIR au evidențiat faptul că nu există alterări ale collagenului deoarece nu există modificări ale amidelor II, III și ale inelului pirolidinic din collagen.

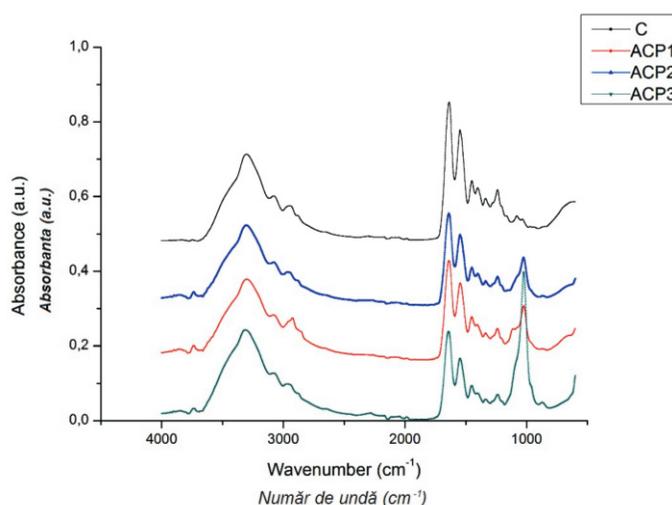


Figure 1. FTIR spectra of the collagen and composite samples collagen:amorphous calcium phosphate
Figura 1. Spectrele FTIR ale probelor de collagen și compozite collagen:fosfat de calciu amorf

Water Up-take

All samples absorb a large amount of water in the first minute. Water up-take kinetics curves presented in Figure 2 show the same allure for all samples. The higher amount of ceramic, the more dense structure of matrix, the smaller the pores and thus the less absorbed amount of water. Thus, compared with the reference sample (Coll), the amount of water absorbed by the composites is 2-3 times lower; they reached equilibrium within 24 hours.

Absorbția de apă

Toate probele absorb o cantitate foarte mare de apă în primele minute. Curbele cineticii de absorbție prezentate în Figura 2 prezintă aceeași alură pentru toate probele. Cu cât cantitatea de material ceramic este mai mare, cu atât matricea este mai densă, porii acesteia sunt mai mici și, implicit, cantitatea de apă absorbită este mai mică. Astfel, comparativ cu proba de referință (Coll), cantitatea de apă absorbită de către compozite este de 2-3 ori mai scăzută, ele ajungând la echilibru în timp de 24 de ore.

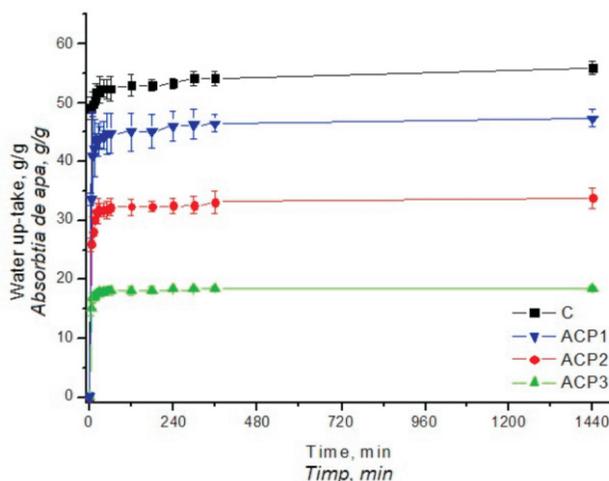


Figure 2. Water absorption profiles of the composites collagen and collagen:amorphous calcium phosphates composites (ACP, ACP2, ACP3)

Figura 2. Absorbția de apă a collagenului și a compozitelor collagen:fosfat de calciu (ACP, ACP2, ACP3)

Enzymatic Degradation

In order to simulate rate of biodegradation and resorption of composites under *in vivo* conditions, we performed *in vitro* digestion by collagenase. Among all the enzymes, only collagenase is able to cleave collagen completely. Coll composite was completely degraded in less than 4 hours, while the composites containing ACP were digested more slowly comparing with collagen (Coll).

The composites with mineral phase were digested at different times, as Figure 3 shows.

Degradare enzimatică

Pentru a stimula viteza de biodegradare și resorbție a compozitelor în condiții *in vivo*, s-a realizat o digestie în collagenază *in vitro*. Dintre toate enzimele, doar collagenaza poate cliva în totalitate collagenul. Compozitele Coll au fost degradate complet în mai puțin de 4 ore, în timp ce compozitele cu ACP au fost digerate într-o perioadă mai lungă de timp, comparativ cu collagenul (Coll).

După cum se poate observa în Figura 3, compozitele cu fază minerală sunt digerate la intervale diferite de timp.

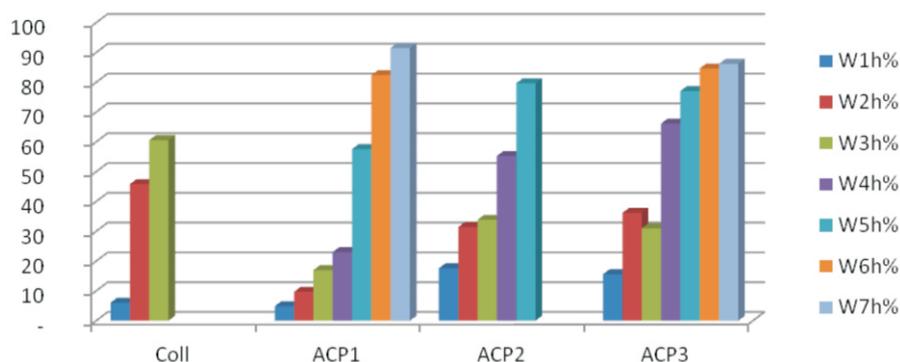


Figure 3. *In vitro* enzymatic degradation of collagen and collagen:amorphous calcium phosphate composites
 Figura 3. Degradarea enzimatică *in vitro* a colagenului și a compozitelor colagen:fosfat de calciu amorf

As it is presented in the Figure 3, the resistance to collagenase increases with increasing of percentage of mineral phase (ACP), and the most resistant ones are samples containing 75% ACP (ACP3).

După cum este prezentat în Figura 3, rezistența la colagenază crește odată cu creșterea procentului de fază minerală (ACP), cele mai rezistente fiind probele cu un conținut de 75% ACP (ACP3).

Scanning Electron Microscopy

The SEM images for the obtained composites showed a porous structure, very similar to that of spongy bone. Figure 4 a-d shows the microstructure of collagen, mineral phases and the composites at magnification of 200x. The collagen:ACP composites present a fully interconnected pore network. The mineral phase did not modify the form of pores, the spongy structure having the aspect of fibrous collagen matrix embedded with particles of mineral phase.

Microscopie electronică de baleiaj

Imaginile SEM obținute pentru compozitele experimentale prezintă o structură poroasă, similară cu cea a osului spongios. Figura 4 a-d prezintă microstructura colagenului și a compozitelor la o mărire de 200x. Compozitele colagen:ACP prezintă o rețea cu pori complet interconectați. Faza minerală nu a modificat forma porilor, structura poroasă păstrează aspectul fibros al matricei de colagen cu particule ale fazei minerale încorporate.

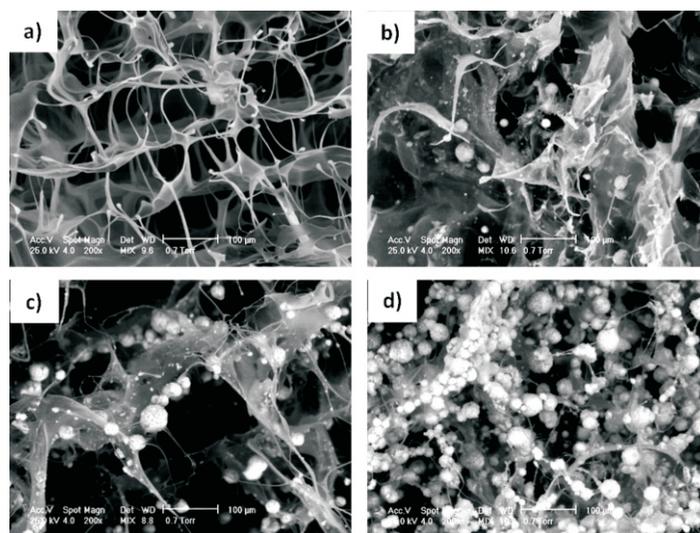


Figure 4. SEM images of the a) collagen (Coll) and collagen:amorphous calcium phosphate, b) ACP1, c) ACP2, d) ACP3
 Figura 4. Imagini SEM pentru a) colagen (Coll) și colagen:fosfat de calciu amorf, b) ACP1, c) ACP2, d) ACP3

CONCLUSIONS

The aim of this research was to evaluate the absorption and degradation characteristics of some biodegradable collagen-based composites in which ceramic filler has been added (ACP).

The most stable samples were biocomposites with 75% ACP or reported to collagen due to stronger bonds, as the FTIR analysis and *in vitro* enzymatic degradation demonstrated. The homogeneity of the structure and the interconnectivity of the pores are also some important advantages of our experimental biocomposites.

The absorption and degradation characteristics have been influenced by ceramic filler, improving the degradation rate of the polymeric matrix of the composites. The composites with 75% ceramic filler (ACP3) present the best behaviour.

Considering the characteristics which have been studied in this paper, the experimental biocomposites appear to be suitable for medical applications.

Acknowledgements

The work has been funded by the Sectoral Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/88/1.5/S/60203.

REFERENCES

1. Laurencin, C.T., Ambrosio, A.M.A., Borden, M.D., Cooper, J.A., *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **1999**, 1, 19–46.
2. Bruder, S.P., Fox, B.S., *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **1999**, 367s, 68–83.
3. Burg, K.J.L., Porter, S., Kellam, J.F., *Biomaterials*, **2000**, 21, 2347–59.
4. Mickiewicz, R.A., Mayes, A.M., Knaack, D., *J. Biomed. Mater. Res.*, **2002**, 61, 581–592.
5. Tenhuisen, K.S., Martin, R.I., Klimkiewicz, M., Brown, P.W., *J. Biomed. Mater. Res.*, **1995**, 29, 803–810.
6. Puppi, D., Chiellini, F., Piras, A.M., Chiellini, E., *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 410–414.
7. Meziani, M.J., Rollins, H.W., Allard, L.F., Sun, Y.P., *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 11178–11182.
8. Azvedo, M.C., Reis, R.L., Claase, M.B., Grijpma, D.W., Feijen, J., *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, **2003**, 14, 103–107.
9. Nagano, M., Nakamura, T., Kokubo, T., Tanahashi, M., Ogawa, M., *Biomaterials*, **1996**, 17, 1771–1777.
10. Boskey, A.L., *J. Dent.*, **1997**, 25, 1433–1436.
11. Zhao, J., Liu, Y., Sun, W.B., Zhang, H., *Chem. Cent. J.*, **2011**, 5, 40.
12. Li, Y.B., Li, D.X., Weng, W.J., *J. Inorgan. Mater.*, **2007**, 22, 775–782.
13. Dorozhkin, S.V., *J. Funct. Biomater.*, **2010**, 1, 22–107.
14. Dorozhkin, S.V., *Biomaterials*, **2010**, 31, 1465–1485.
15. Klein, C.P., Driessen, A.A., Groot, K., Hooff, A., *J. Biomed. Mater. Res.*, **1983**, 17, 769–784.
16. Dorozhkin, S.V., *Materials*, **2009**, 2, 399–498.
17. Albu, M.G., *Collagen Gels and Matrices for Biomedical Applications*, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, **2011**, 23–24.
18. Albu, M.G., Ficai, A., Lungu, A., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3, 39–50.

CONCLUZII

Scopul acestei lucrări a fost de a evalua caracteristicile de degradare și absorbție ale unor compozite pe bază de collagen în care a fost adăugată pulbere ceramică (ACP).

Conform legăturilor chimice puternice ce au fost evidențiate prin FTIR, precum și degradării *in vitro* cu colagenază, s-a demonstrat că cele mai stabile materiale compozite sunt probele cu o concentrație de 75% ACP. Omogenitatea structurii și interconectivitatea porilor sunt, de asemenea, câteva avantaje importante ale biocompozitelor obținute experimental.

Degradarea și absorbția sunt influențate de pulberea ceramică încorporată, îmbunătățind viteza de degradare a matricei polimerice. Compozitul cu cele mai bune rezultate este compozitul cu 75% fosfat de calciu amorf (ACP3).

Ținând cont de caracteristicile studiate în cadrul acestei lucrări, compozitele experimentale par a fi corespunzătoare pentru utilizarea lor în aplicațiile medicale.

Mulțumiri

Lucrarea a fost finanțată de Programul Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013 al Ministerului Muncii, Familiei și Protecției Sociale din România prin Acordul de finanțare POSDRU/88/1.5/S/60203.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

CADRUL DE COLABORARE ÎN CERCETAREA ȘTIINȚIFICĂ ROMÂNIA - STATELE UNITE ALE AMERICII

În baza parteneriatului încheiat între **Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)** și **Fundația Națională pentru Știință (NSF- National Science Foundation, <http://www.nsf.gov/>)**, comunitatea științifică din România este invitată să participe la programul de cercetare "Materials World Network".

Programul "**Materials World Network**" sprijină cooperarea internațională în cercetarea științifică din domeniile fizica și tehnologia materialelor.

Reguli generale

- la inițiativa cercetătorilor din SUA, PI (Principal Investigator) în colaborare cu echipe de cercetare din țările participante în program (inclusiv România) se pot elabora proiecte comune de cercetare și solicita finanțare de la NSF (pentru echipa din SUA) și de la agențiile finanțatoare naționale (pentru echipele de cercetare din țările participante);
- depunerea propunerilor de proiecte este făcută simultan, atât la NSF de către cercetătorii din SUA, cât și la UEFISCDI de către cercetătorii din România;
- procesul de evaluare este asigurat în totalitate de către NSF, decizia de finanțare este luată de comun acord NSF și UEFISCDI;
- echipele de cercetare din România implicate în asemenea proiecte sunt finanțate, pentru cercetările desfășurate în cadrul proiectului, prin programul "IDEI", în limita bugetului aprobat pentru anul 2013.

Termenul limită: 14 noiembrie 2012.

Mai multe informații: <http://www.uefiscdi.gov.ro/Public/cat/445/NSF.html>

FONDUL TEMATIC BURSE DE CERCETARE (III) Lansarea competiției din cadrul Sciex-NMSch – 1 septembrie 2012

Scientific Exchange Programme between Switzerland and the New Member States of the European Union (Sciex-NMS.ch) este un program ce se adresează doctoranzilor și postdoctoranzilor din România, care doresc să dezvolte proiecte de cercetare sub îndrumarea unui mentor din România și unui mentor din Elveția.

Competiția este deschisă pentru toate domeniile de cercetare. Doctorandul/postdoctorandul român, pe baza unui proiect de cercetare concret, va identifica cercetători din Elveția care sunt interesați de proiect și sunt deschiși pentru susținerea sa. Participanții din ambele țări (mentorul din România, mentorul din Elveția și viitorul bursier) vor depune împreună o aplicație.

La această competiție vor participa cercetători din România, Bulgaria, Republica Cehă, Estonia, Letonia, Polonia, alături de cercetători cu experiență din Elveția.

Durata unei burse

- Burse pentru doctoranzi: **6-24 luni;**
- Burse pentru postdoctoranzi: **6-18 luni.**

Data limită de depunere a aplicațiilor: **1 noiembrie 2012 (24:00 pm).**

Mai multe informații: <http://uefiscdi.gov.ro/articole/3128/Fondul-Tematic-Burse-de-Cercetare-III.html>

NOU APEL PENTRU PROPUNERI DE PROIECTE EUROGIA +



EUROGIA +, Cluster EUREKA pentru tehnologii energetice bazate pe emisii reduse de carbon, a anunțat pe 02 iulie cel mai nou apel (APEL 09) pentru depunerea de proiecte de colaborare în cercetare și dezvoltare legate de emisii scăzute de carbon.

EUROGIA + este un program orientat spre piață, bottom-up, condus de industrie, care abordează toate domeniile legate de energie, din surse de energie regenerabile până la eficientizare, pentru reducerea amprentei de carbon a combustibililor fosili. Toate ideile inovatoare de tehnologii în domeniul energie, care vor reduce amprenta de carbon a producției și utilizării energiei se pot califica pentru a beneficia de eventuala finanțare.

Proiectele prezentate în format de proiect preliminar vor fi revizuite de către EUROGIA +, comitetul tehnic, iar deponenții de propuneri vor fi beneficia de feedback-ul și asistența necesară pentru a trece la stadiul de propunere completă. Comitetul tehnic va revizui, de asemenea, propuneri complete, care sunt gata să primească statutul de proiecte EUREKA și să fie eligibile pentru finanțare de către autoritățile naționale de finanțare. Comitetul tehnic este format din reprezentanți ai agențiilor europene de finanțare naționale, universități de cercetare și organizații industriale.

Criteria de eligibilitate

- cuprind 2 sau mai multe companii din 2 țări diferite membre EUREKA;
- demonstrează inovare tehnică;
- au un angajament puternic pentru exploatare comercială;
- contribuția oricărei țări și/sau oricărei organizații nu trebuie să depășească 65% din bugetul total.

Procesul este unul de depunere continuă, cu 4 termene de depunere (cut-off date) pe an.

Următorul cut-off este data de **14 septembrie 2012** la sfârșitul zilei de lucru.

Proiectele prezentate de această dată vor fi revizuite de Comitetul tehnic la **1 octombrie 2012**, în Istanbul.

Mai multe informații: <http://uefiscdi.gov.ro/articole/2751/Apeluri-depunere-propuneri-de-proiecte-EUREKA.html>

APEL DE PROPUNERI ROMÂNIA – BULGARIA PENTRU PROIECTE COMUNE DE CERCETARE ÎN CADRUL PROGRAMULUI EUROSTARS

România și Bulgaria anunță apelul pentru propuneri de proiecte comune de cercetare și dezvoltare, cu accent pe dezvoltarea de produse, servicii sau procese inovatoare și aplicații în toate domeniile tehnologice. Solicitanții trebuie să dezvolte soluții pregătite pentru comercializare cu potențial de piață puternic pentru România, Bulgaria și Europa.

Lansarea și structura apelului

Apelul este lansat pe 1 august 2012 de către BSMEPA și ANCS.

Depunerea și procedurile de aprobare se vor realiza în două faze:

1) Formularele de aplicare pentru proiectele care se califică pentru programul EUROSTARS trebuie să fie depuse prin intermediul <http://www.EUROSTARS-EUREKA.eu> până la data de **20 septembrie 2012**, care este termenul limită EUROSTARS 9.

Următorul termen-limită pentru propuneri de proiecte este **4 aprilie 2013**.

2) În a doua etapă, partenerii cu proiecte aprobate de către Grupul de nivel înalt EUROSTARS vor fi invitați să depună cereri de finanțare în conformitate cu procedurile naționale.

Mai multe informații: <http://uefiscdi.gov.ro/articole/2751/Apeluri-depunere-propuneri-de-proiecte-EUREKA.html>

AL DOILEA APEL DE PROPUNERI ROMÂNIA – TURCIA PENTRU PROIECTE COMUNE DE CERCETARE

România și Turcia anunță al doilea apel pentru propuneri de proiecte comune de cercetare și dezvoltare, cu accent pe dezvoltarea de produse și aplicații inovatoare în toate domeniile tehnologice. Solicitanții trebuie să dezvolte soluții pregătite pentru comercializare sau produse cu un potențial de piață puternic pentru Turcia și România.

Deși sunt binevenite proiecte din toate domeniile tehnologice, o atenție specială va fi acordată următoarelor domenii:

- electronică, IT și tehnologia telecomunicațiilor;
- producție industrială, materiale noi și de transport;
- industria auto.

Lansarea și structura apelului

Apelul a fost lansat pe 7 mai 2012, de către TUBITAK și ANCS. Depunerea și procedurile de aprobare se vor realiza în două faze:

1) În prima fază, partenerilor li se va cere să prezinte o scurtă propunere a proiectului prin formularul Cerere de proiect EUREKA: <http://www.eurekanetwork.org/download-project-application-form>.

Formularele electronice completate în Faza 1 trebuie să fie depuse la ANCS și TUBITAK simultan până la **06 iulie 2012**, la ora 18:00 (ora locală).

Formularele trebuie să fie semnate oficial de către toate societățile participante. Semnăturile trebuie să fie scanate și trimise, împreună cu formularul EUREKA, ca o parte integrantă a cererii din faza 1.

Propunerile de proiect vor fi analizate și evaluate de către ANCS în colaborare cu UEFISCDI și TUBITAK iar rezultatele vor fi anunțate companiilor în termen de două săptămâni.

2) În a doua etapă, partenerii cu propuneri de proiect aprobate vor fi invitați să depună cereri de finanțare în conformitate cu procedurile naționale.

Propunerile de proiect aprobate care se califică pentru programul EUROSTARS (<http://www.EUROSTARS-EUREKA.eu>) orientate în mod specific pentru sprijinirea IMM-urilor care desfășoară activități de cercetare și dezvoltare vor putea să depună cereri de finanțare, utilizând procedurile EUROSTARS la următorul apel EUROSTARS, pe data de **20 septembrie 2012**.

Mai multe informații: <http://uefiscdi.gov.ro/articole/2751/Apeluri-depunere-propuneri-de-proiecte-EUREKA.html>

ÎN SPRIJINUL IMM



PLANUL NAȚIONAL DE CERCETARE, DEZVOLTARE ȘI INOVARE 2007-2013 PROGRAM INOVARE Dezvoltare produse-sisteme-tehnologii

Obiectivul programului

Stimularea performanțelor tehnologice și economice ale companiilor românești, prin finanțarea acelor entități care au istoric, maturitate și capacitatea de a transforma idei în produse și tehnologii inovative cu potențial de piață real.

Solicitanți eligibili

Întreprinderi mici și mijlocii și întreprinderi mari. Consorții constituite din persoane juridice, cu acordul părților, având ca și coordonator o întreprindere.

Activități eligibile

- activități de cercetare industrială;
- activități de dezvoltare experimentală (independente sau în colaborare);
- studii de fezabilitate tehnică pentru cercetare industrială;
- studii de fezabilitate tehnică pentru dezvoltare experimentală;
- protejarea drepturilor de proprietate industrială și intelectuală pentru cercetare industrială;
- protejarea drepturilor de proprietate industrială și intelectuală pentru dezvoltare experimentală.

Totalul activităților de cercetare industrială să nu depășească 40% iar totalul activităților de dezvoltare experimentală să fie minim 60%.

Valoarea grantului: Maxim 6.000.000 lei.

Contribuția beneficiarului: Minim 60%.

Termen limită: 30 septembrie 2012, ora 24.

Mai multe informații: <http://www.uefiscdi.gov.ro/Public/cat/594/INOVARE.html>

PLANUL NAȚIONAL DE CERCETARE, DEZVOLTARE ȘI INOVARE 2007-2013
PROGRAM INOVARE
Stimularea Exportului High Tech

Obiectivul programului

Creșterea competitivității produselor și tehnologiilor high-tech românești.

Solicitanți eligibili

Întreprinderi mici și mijlocii și întreprinderi mari care au avut venituri din export high-tech ca urmare a exploatării dreptului de proprietate asupra brevetelor, și valoarea acestora a fost de minim 5.000.000/10.000.000 euro în ultimii 3/5 ani.

Activități eligibile

- activități de cercetare industrială;
- activități de dezvoltare experimentală (independente sau în colaborare);
- studii de fezabilitate tehnică pentru cercetare industrială;
- studii de fezabilitate tehnică pentru dezvoltare experimentală;
- protejarea drepturilor de proprietate industrială și intelectuală pentru cercetare industrială;
- protejarea drepturilor de proprietate industrială și intelectuală pentru dezvoltare experimentală.

Totalul activităților de cercetare industrială să nu depășească 40%, iar totalul activităților de dezvoltare experimentală să fie minim 60%.

Valoarea grantului: Maxim 4.500.000 lei.

Contribuția beneficiarului: Minim 50%.

Termen limită: 30 septembrie 2012, ora 24.

Mai multe informații: <http://www.uefiscdi.gov.ro/Public/cat/594/INOVARE.html>

EVENIMENTE INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE

SIMAC-TANNING TECH 2012
BOLOGNA, ITALIA, 9-11 OCTOMBRIE 2012



Asociația Națională a producătorilor Italiani de Mașini pentru Încălțăminte, Marochinărie și Tăbăcărie (ASSOMAC) organizează la Bologna, în perioada 9-11 octombrie 2012 cele două manifestări internaționale tradiționale:

- SIMAC, cea mai importantă manifestare expozițională internațională în sectorul de mașini și tehnologii pentru încălțăminte, marochinărie și confecții din piele;
- TANNING-TECH, salonul mașinilor și tehnologiilor pentru tăbăcării.

Vor fi prezentate:

- mașini și tehnologii pentru confecționarea de încălțăminte și articole de marochinărie, mașini pentru confecționarea de accesorii pentru încălțăminte și marochinărie, mașini pentru confecționat componente pentru încălțăminte, mașini pentru reparat încălțăminte, sisteme CAD-CAM, mașini de cusut, mașini pentru montarea fețelor și a tălpilor, produse chimice, mașini pentru confecționat ștanțe, matrițe etc.;
- mașini pentru tăbăcării, accesorii, produse chimice, instalații de depurare, aparatură pentru testări în laborator, engineering.

Ediția 2012 se anunță sub cele mai bune auspicii:

- vor expune peste 200 firme, pe o suprafață de peste 11.000 mp;
- vor fi prezente firme din următoarele țări: Africa de Sud, Argentina, Belgia, China, Elveția, Finlanda, Franța, Germania, Italia, Marea Britanie, Mexic, Republica Cehă, Spania, Suedia, Taiwan și Turcia.

Vizitarea Salonului SIMAC-TANNING TECH constituie o ocazie importantă, pentru toți producătorii din sectoarele: încălțăminte, marochinărie, confecții din piele și mobilier tapițat din piele, de a cunoaște ultimele noutăți din domeniul mașinilor și tehnologiilor din industria de încălțăminte-marochinărie și de a stabili contacte de afaceri reciproc avantajoase.

Mai multe informații: www.simac-fair.it, www.tanning-tech.it

BREVETE DE INVENȚIE

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

NON ASBESTOS FLAME RETARDANT MATERIAL WITH ELASTOMERIC COATING FOR PROTECTION AND INSULATION

MATERIAL IGNIFUG NON AZBEST ACOPERIT CU ELASTOMERI, PENTRU PROTECȚII ȘI IZOLAȚII

No./Nr. 125315

Authors/Autori: Mariana Popa, Laurenția Alexandrescu, Maria Ciorobitca, Ioan Preda

The invention relates to a non-asbestos flame retardant material, used for thermal protection and insulation, respectively to a technical flame retardant fabric made of thermostabilized acrylic fibres, covered with an elastomeric compound. In addition to resistance to temperatures of 250°C and flame retardance, this material exhibits good behaviour to solvents, gasoline and chemicals, especially in acidic and basic environments. This new non-asbestos flame retardant material with elastomeric coating is environmentally friendly and can be used in work areas with high temperatures or hazard of exposure to thermal stresses, in the form of protective equipment (gloves, aprons), gaskets, diaphragms, sleeves, protective covers and curtains etc.

Invenția se referă la un material ignifug non azbest, utilizat pentru protecții și izolații termice, respectiv, la o țesătură tehnică ignifugă, realizată din fibre acrilice termostabilizate, acoperită cu un compoand elastomeric. Pe lângă rezistența la temperaturi de 250°C și rezistența la flacără, acest material prezintă și o bună comportare la solvenți, benzine și agenți chimici, în special în medii bazice și acide. Acest nou material ignifug non azbest, acoperit cu elastomeri este ecologic și poate fi utilizat în zone de lucru cu temperaturi ridicate sau cu pericol de expunere la solicitări termice, sub formă de echipamente de protecție (mănuși, șorțuri), garnituri de etanșare, diafragme, manșoane, huse și perdele de protecție etc.



INFORMAȚII UTILE

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

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

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

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

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS *METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE*

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

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

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

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

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

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ȘI GAZOASA

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

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

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

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

LEATHER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE

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

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU, Editor-in-chief

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

INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mulțumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

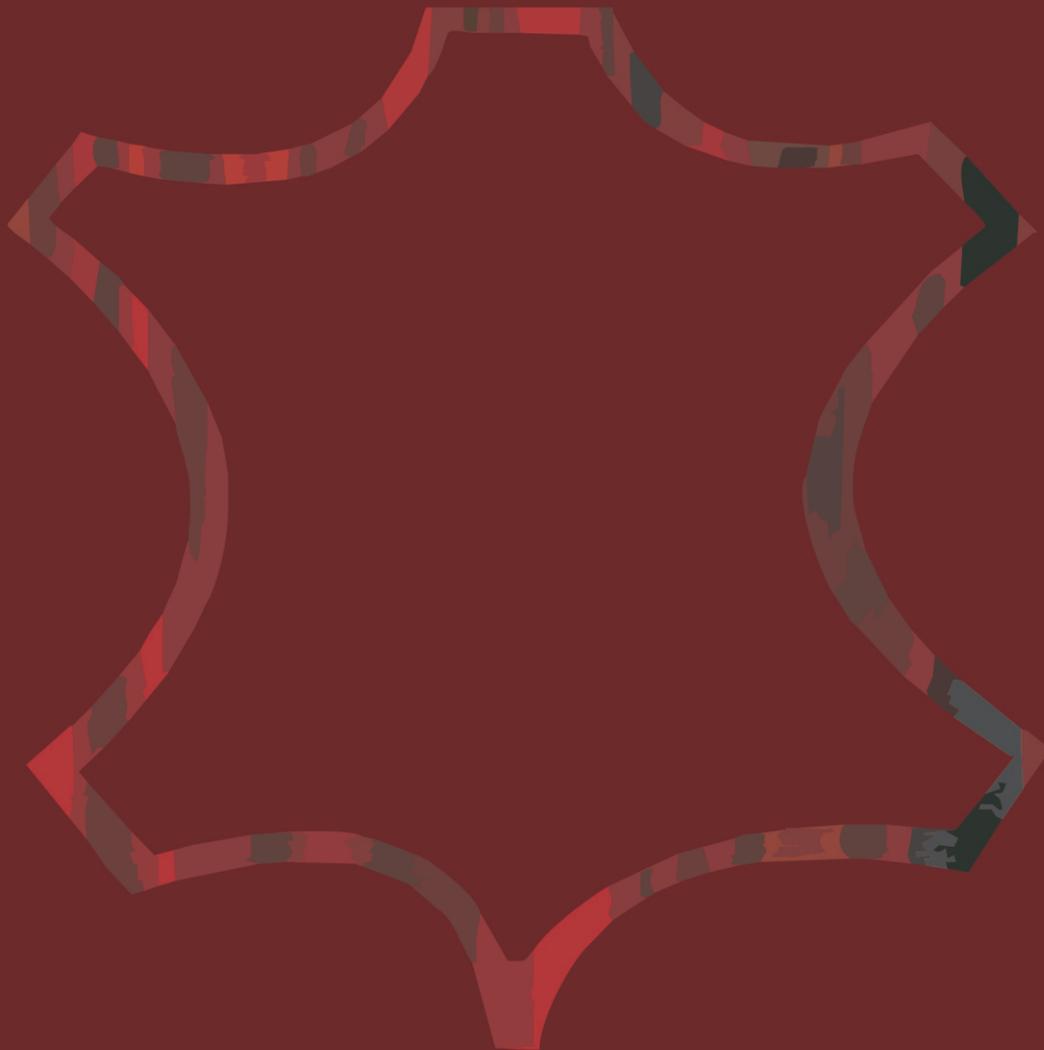
Dr. Viorica DESELNICU Editor șef

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

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



INCFTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE



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