REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

March/Martie 2013
Volume / Volumul 13
Issue / Ediţia 1

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

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

AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

COPYRIGHT

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

ABSTRACTING AND INDEXING

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

SUBSCRIPTIONS

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

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

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

SCOP ŞI OBIECTIVE

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

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

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

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

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INDEXARE

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

ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

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

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

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

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

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

EDITORIAL ADVISORY BOARD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Dana DESELNICU
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	
Bo TENG **Xiaoyun JIAN** **WUYONG CHEN**	Effect of gallic acid content on tannin-titanium (III) combination tanning	Influenţa conţinutului de acid galic asupra tăbăcirii combinate tanin-titan (III)	L'influence du contenu d'acide gallique sur le tannage combiné tanin-titane (III)	**3**
Elena MANAILA	The influence of TMPT coagent on the cross-link density of the EPDM rubber vulcanized by irradiation	Influenţa coagentului TMPT asupra densităţii de reticulare a elastomerului EPDM reticulat prin iradiere	L'influence du co-agent TMPT sur la densité de réticulation des élastomères EPDM réticulés par irradiation	**13**
Federico BRUGNOLI **Gustavo GONZALEZ-QUIJANO** **Luminita ALBU**	The first social & environmental report of the European leather industry	Primul raport social şi de mediu al industriei europene de pielărie	Le premier rapport social et environnemental de l'industrie européenne du cuir	**21**
Gabriela CRACIUN **Daniel IGHIGEANU**	The mechanical properties of ethylene-vinyl-acetate copolymer/triallylcyanurate mixture cross-linked by electron beam and microwave processing	Proprietăţile mecanice ale amestecului de copolimer etilen vinil acetat / trialil cianurat reticulat cu fascicul de electroni şi microunde	Les propriétés mécaniques du mélange copolymère éthylène-acétate de vinyle / triallyl cyanurate réticulé au faisceau d'électrons et micro-ondes	**49**
Laurentia ALEXANDRESCU **Maria FICAI** **Luminita Florica ALBU** **Minodora LECA** **Marian MIHUT**	Influence of montmorillonite nanoparticles on polychloroprene adhesive properties	Influenţa nanoparticulelor de montmorilonit asupra proprietăţilor adezivilor policloroprenici	L'influence des nanoparticules de montmorillonite sur les propriétés des adhésives polychloroprène	**61**
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	**81**
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	**83**
	National and International Events	Evenimente interne şi internaţionale	Evénements nationaux et internationaux	**86**
	Patents,awards and medals	Brevete de invenţie, premii şi medalii	Brevets d'invention, prix, médailles	**91**
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	**94**

EFFECT OF GALLIC ACID CONTENT ON TANNIN-TITANIUM (III) COMBINATION TANNING

INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE ACID GALIC ASUPRA TĂBĂCIRII COMBINATE TANIN-TITAN (III)

Bo TENG[1,2], Xiaoyun JIAN[1,2], Wuyong CHEN[1,2*]

[1] Key Laboratory for Leather Chemistry Engineering of the Education Ministry, Sichuan University, 610065, Chengdu, China

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

EFFECT OF GALLIC ACID CONTENT ON TANNIN-TITANIUM (III) COMBINATION TANNING

ABSTRACT. The combination tanning using titanium (III) and hydrolysable tannin extracts was reported as a better tannage to improve the properties of leather than condensed ones. One of the most obvious differences between these tannin extracts was the gallic acid content. To clarify the effect of this reactive structure on tannin-Ti (III) combination tanning, Acacia Mangium tannin extract (no gallic acid), Orange Oil tannin extract (25% gallic acid) and Strawberry Tree tannin extract (40% gallic acid) were selected for tannin-Ti (III) complex and tanning experiments. The quantity of precipitation, pH of complexation system and shrinkage temperature were used as main evaluation factors of this investigation. Under different temperature and pH conditions with different dosages of tannin extracts and Ti (III) agent, their complex ability and tanning ability were studied respectively. The results show that: the gallic acid in tannin extracts could improve its complex ability with Ti (III) under different temperature and pH conditions; the tannin extracts with more gallic acid showed higher effective complexation index, and better reactivity to complex with Ti (III). So, higher thermal stability was obtained with less tanning agent; under tanning condition, the more the gallic acid content in tannin extracts, the higher the thermal stability of leather presented. This research could provide a reference for the Ti (III) - vegetable extracts combination tanning.

KEY WORDS: gallic acid, tannin extract, combination tanning

INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE ACID GALIC ASUPRA TĂBĂCIRII COMBINATE TANIN-TITAN (III)

REZUMAT. S-a relatat că tăbăcirea combinată folosind titan (III) şi extracte tanante hidrolizabile de tanin este mai bună decât cele condensate pentru îmbunătăţirea proprietăţilor pielii. Una dintre cele mai evidente diferenţe dintre aceste extracte tanante este conţinutul de acid galic. Pentru a clarifica influenţa acestei structuri reactive asupra tăbăcirii combinate tanin-Ti (III), s-au selectat extracte tanante din Acacia Mangium (fără acid galic), ulei de portocale (25% acid galic) şi arbut (40% acid galic) pentru experimente de complexare şi tăbăcire cu tanin-Ti (III). Principalii factori de evaluare în cadrul acestei investigaţii au fost cantitatea de precipitat, pH-ul sistemului de complexare şi temperatura de contracţie. În condiţii de temperatură şi valori pH diferite, cu doze diferite de extracte tanante şi de agent Ti (III), s-a studiat capacitatea lor de complexare şi cea de tăbăcire. Rezultatele arată că: acidul galic din extractele tanante poate îmbunătăţi capacitatea de complexare cu Ti (III) în condiţii de temperatură şi valori pH diferite; extractele tanante cu o cantitate mai mare de acid galic au prezentat un indice de complexare mai eficient şi o reactivitate mai bună la complexarea cu Ti (III). Aşadar, s-a obţinut o stabilitate termică mai mare cu mai puţin agent tanant; în condiţii de tăbăcire, cu cât mai mare a fost conţinutul de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost stabilitatea termică a pieilor. Această cercetare ar putea oferi o referinţă pentru tăbăcirea combinată Ti (III) - extracte vegetale.

CUVINTE CHEIE: acid galic, extract tanant, tăbăcire combinată

L'INFLUENCE DU CONTENU D'ACIDE GALLIQUE SUR LE TANNAGE COMBINÉ TANIN-TITANE (III)

RÉSUMÉ. Le tannage combiné à l'aide de titane (III) et extraits de tanin hydrolysables a été signalé comme un tannage mieux que les tannages condensés pour améliorer les propriétés du cuir. L'une des différences les plus évidentes entre ces extraits de tanins a été la teneur en acide gallique. Pour clarifier l'effet de cette structure réactive sur le tannage combiné tanin-Ti (III), on a sélecté d'extraits des tanins Acacia mangium (pas d'acide gallique), huile d'orange (25% d'acide gallique) et arbousier (40% d'acide gallique) pour des expériences de complexation et tannage à l'aide de tanin-Ti (III). La quantité de précipités, le pH du système de complexation et la température de rétrécissement ont été utilisés comme facteurs d'évaluation principaux de cette enquête. Sous différentes températures et conditions de pH avec différentes doses d'extraits de tanin et de Ti (III), on a étudié leur capacité de complexation et de tannage. Les résultats montrent que: l'acide gallique dans les extraits de tanin peut améliorer la capacité de complexation avec Ti (III) dans de conditions différentes de température et de pH; les extraits de tanin avec plus d'acide gallique ont montré un indice de complexation plus efficace et une meilleure réactivité pour la complexation avec Ti (III). Ainsi, la stabilité thermique plus élevée a été obtenue avec moins d'agent de tannage; dans les conditions de tannage, le plus élevé a été le contenu de l'acide gallique des extraits de tanin, le plus élevée a été la stabilité thermique des peaux. Cette recherche pourrait fournir une référence pour le tannage combiné Ti (III) - extraits végétaux.

MOTS CLÉS: acide gallique, extrait de tanin, tannage combiné

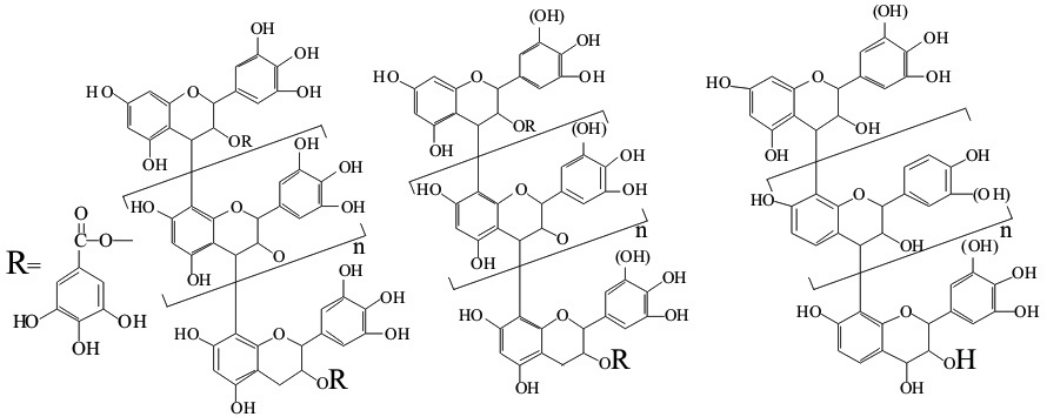
* *Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, 610065, Chengdu, China, email: wuyong.chen@163.com*

INTRODUCTION

In order to reduce the consumption of chrome tanning agent, as well as to reduce the pollution in tanning industry, various agents and tanning methods were tried for leather making, and replacing traditional leather process. But only the metal salt-vegetable tannin combination methods were reported as practical to manufacture leathers with 'chrome-like' properties [1]. Mimosa tannin extract, Quebracho tannin extract, Larch tannin extract, Myrobalan tannin extract and titanium (III) sulfate were used as the combination tanning agent by A. D. Covington, and leathers with high thermal stability were also obtained after treatment using this method [2]. What is interesting is that, compared with condensed tannins, leathers with higher shrinkage temperatures were all produced by hydrolysable tannins in this combination tanning system. As we know, content of gallic acid group was considered the most obvious structural difference between hydrolysable and condensed tannins. In addition, these gallic acid groups were also regarded as the important factor for the formation and stabilization of tannin-metal complexes. But study on the effect of gallic acid content on tannin-Ti (III) combination tanning ability has not yet been reported. So Strawberry Tree tannin extracts (40% gallic acid), Orange Oil tannin extracts (25% gallic acid) and Acacia Mangium tannin extracts (no gallic acid) (Figure 1) [3] were selected for combination tanning experiment and complex experiment with Ti (III) respectively, to study the effects of these structural differences on their complex and combination tanning ability and provide a valuable reference for the Ti (III) - vegetable extracts combination tanning methods.

INTRODUCERE

Pentru a reduce consumul de agent tanant pe bază de crom, precum şi poluarea din industria de tăbăcire, s-au testat diverşi agenţi şi metode de tăbăcire pentru înlocuirea procesului tradiţional de fabricare a pielii. Însă doar metodele de tăbăcire combinată cu săruri de metal şi taninuri vegetale au fost considerate practice pentru fabricarea pieilor cu proprietăţi asemănătoare celor tăbăcite cu crom [1]. A. D. Covington a utilizat ca agenţi tananţi combinaţi extracte de mimosa, quebracho, larice, Terminalia chebula şi sulfat de titan (III), obţinându-se piei cu stabilitate termică mare după tratamentul cu această metodă [2]. Este interesant că, în comparaţie cu taninurile condensate, la utilizarea acestui sistem de tăbăcire combinată cu taninuri hidrolizabile s-au obţinut piei cu temperaturi de contracţie mai mari. După cum se ştie, cea mai vizibilă diferenţă structurală dintre taninurile hidrolizabile şi cele condensate o reprezintă conţinutul de acid galic. În plus, aceste grupări ale acidului galic au fost considerate un factor important pentru formarea şi stabilizarea complexelor tanin-metal. Însă până acum nu s-au raportat studii cu privire la influenţa conţinutului de acid galic asupra tăbăcirii combinate tanin-Ti (III). Aşadar, s-au selectat extracte tanante din arbut (40% acid galic), ulei de portocale (25% acid galic) şi Acacia Mangium (fără acid galic) (Figura 1) [3] pentru experimentele de complexare şi tăbăcire cu Ti (III), în vederea studierii influenţei acestor diferenţe structurale asupra capacităţii de complexare şi tăbăcire, oferind în acest fel o referinţă de valoare pentru metodele de tăbăcire combinată Ti (III) - extracte vegetale.



Strawberry Tree tannin
Tanin din arbut

Orange Oil tannin
Tanin din ulei de portocale

Acacia Mangium tannin
Tanin din Acacia Mangium

Figure 1. The structural characteristics of tannins [3]
Figura 1. Caracteristicile structurale ale taninurilor [3]

EXPERIMENTAL

Materials

Acacia Mangium tannin extract (68.12% tannins), Orange Oil tannin extract (66.25% tannins), Strawberry tree tannin extract (65.33% tannins) contain equivalent sediment and were obtained from Baise tannin extracts factory; all the chemicals used in complex experiment were analytical grade, other chemicals used in tanning experiment were commercial grade. Cowhides were sourced from Chengdu as raw materials, after treatment by conventional liming, deliming and bating processes, pH was then adjusted to 5.0, the hide was used for tanning experiment. Tannin extracts solution with concentration of 0.02 g/ml was adjusted to pH 4.0 with sulfuric acid. Titanium (III) sulfate was also diluted in a concentration of 0.01 g/ml, and the pH was adjusted to 1.0 with sulfuric acid, the Ti (III) and tannin extracts solutions for complex experiments were prepared.

Complex at Different Temperature

Mixtures containing 10 ml Ti (III) and 5 ml tannin extract were diluted to 30 ml with deionized water, and then kept in different temperature conditions as 20, 30, 40, 50 and 60°C for 2 hr respectively. After being

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Extractele de tanin din Acacia Mangium (68,12% tanin), ulei de portocale (66,25% tanin) şi arbut (65,33% tanin) conţin cantităţi echivalente de sedimente şi au fost obţinute de la fabrica de extracte tanante Baise; toate substanţele chimice utilizate la experimentele de complexare au fost de calitate analitică, iar celelalte substanţe utilizate la experimentele de tăbăcire au fost de calitate comercială. Pieile bovine au provenit din Chengdu ca materie primă; după tratamentul cu procesele convenţionale de cenuşărire, decalcifiere şi sămăluire, pH-ul a fost reglat la 5,0 şi pieile au fost utilizate la experimentele de tăbăcire. Soluţia de extracte tanante cu concentraţia de 0,02 g/ml a fost adusă la un pH de 4,0 cu acid sulfuric. Sulfatul de titan (III) a fost diluat în concentraţie de 0,01 g/ml, iar pH-ul a fost reglat la 1,0 cu acid sulfuric; s-au pregătit soluţiile de Ti (III) şi extracte tanante pentru experimentele de complexare.

Complexare la temperaturi diferite

Amestecurile conţinând 10 ml Ti (III) şi 5 ml extract tanant au fost diluate la 30 ml cu apă deionizată, apoi s-au păstrat în condiţii diferite de temperatură, la 20, 30, 40, 50 şi 60°C timp de 2 h. După centrifugare timp de

centrifuged for 0.5 h with 2k r/min rotating speed, the precipitations were dried at 120°C.

Complex at Different Tannin Extracts-Ti (III) Mass Ratios

Mixtures containing 10 ml Ti (III), and tannin extract solutions with volume of 0, 2, 4 ,6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 ml (mass ratio ranged from 0 to 5.2 with step as 0.4) were added respectively, and diluted to 30 ml with deionized water. After heating at 40°C for 2 hr, the pH of mixtures was measured and centrifuged for 0.5 hr with 2k r/min rotating speed, and then the precipitation was dried at 120°C.

Tanning with Different Dosage of Tannin Extracts

Matched pieces of bated hide were taken from the back and flank areas. The chemicals used in the following procedure were based on the weight of the bated hide. Tannin extracts at concentrations of 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19 and 20% with 50% float were added into drums, rotated at 30°C for 48 hr at rotation speed of 15 r/min. After ascertaining complete penetration of tannin extract, the leather was washed for 5 min, then underwent 2.5% Ti (III) treatment for 4 hr. The leather was neutralized to pH 4.0, and temperature was raised to 50°C for another hour. Then the shrinkage temperature of leather was measured using a shrinkage tester.

Other pieces of bated hide were taken and treated with 20% tannin extracts with 50% float, rotated for 48 hr with rotation speed of 15 r/min at 30°C. Samples were washed for 5 min, then 0.5, 1.0, 1.5, 1.7, 1.9, 2.1, 2.3 and 2.5% Ti (III) with 50% float was added and treated for 4 hr. Samples were neutralized to pH 4.0, followed by rotation for another hour at 50°C. Then the shrinkage temperature of tanned leather was tested.

Complex under Different pH

Samples were composed of 10 ml Ti (III) and 5 ml tannin extract solution, and then neutralized to a serious pH by NaOH with concentration of 1 mol/L. After dilution to 30 ml with deionized water, the samples were placed under 40°C conditions for 2 hr, and then centrifuged for 0.5 hr with 2k r/min rotating

0,5 h cu viteză de rotaţie de 2000 r/min, precipitatele au fost uscate la 120°C.

Complexare la diferite raporturi de masă ale sistemului extract tanant-Ti (III)

Amestecurile conţinând 10 ml Ti (III) şi soluţii de extract tanant cu volum de 0, 2, 4 ,6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 ml (raportul de masă a variat de la 0 la 5,2 cu o măsură de 0,4) s-au adăugat şi s-au diluat la 30 ml cu apă deionizată. După încălzire la 40°C timp de 2 h, s-a măsurat pH-ul amestecurilor şi s-au centrifugat timp de 0.5 h cu o viteză de rotaţie de 2000 r/min, apoi precipitatul a fost uscat la 120°C.

Tăbăcire cu diferite doze de extracte tanante

S-au prelevat probe identice din pielea sămăluită, de pe spate şi din lateral. Substanţele chimice utilizate la operaţiunile următoare au fost raportate la greutatea pielii sămăluite. Extractele tanante în concentraţii de 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19 şi 20% s-au adăugat în butoaie cu flotă de 50%, efectuându-se rotaţii cu viteza de 15 r/min la 30°C timp de 48 de ore. După verificarea penetrării complete a extractului tanant, pielea a fost spălată timp de 5 min, apoi a fost supusă unui tratament cu 2,5% Ti (III) timp de 4 h. Valoarea pH-ului pielii a fost adusă la 4,0 şi s-a crescut temperatura la 50°C timp de încă o oră. Apoi s-a determinat temperatura de contracţie a pielii utilizând un dispozitiv de testare a contracţiei.

S-au prelevat alte probe din pielea sămăluită şi s-au tratat cu 20% extracte tanant în flotă de 50%, efectuându-se rotaţii cu viteza de 15 r/min la 30°C timp de 48 de ore. Probele au fost spălate timp de 5 min, apoi au fost supuse unui tratament cu Ti (III) în concentraţie de 0,5, 1,0, 1,5, 1,7, 1,9, 2,1, 2,3 şi 2,5% în flotă de 50% timp de 4 h. Probele au fost aduse la pH 4,0 efectuându-se rotaţii la 50°C timp de încă o oră. Apoi s-a determinat temperatura de contracţie a pieilor tăbăcite.

Complexare la diferite valori de pH

Probele au fost constituite din 10 ml Ti (III) şi 5 ml soluţie de extract tanant; au fost neutralizate la o serie de pH cu NaOH în concentraţie de 1 mol/L. După diluare la 30 ml cu apă deionizată, probele au fost păstrate la temperatură de 40°C timp de 2 h, apoi au fost centrifugate timp de 0,5 h cu viteza de rotaţie de 2000

speed. Afterwards, the precipitation was dried at 120°C and weighted.

Neutralized to Different pH

Bated hides were taken, 20% tannin extract with 50% float were added. After treatment for 48 hr at a rotation speed of 15 r/min, leathers were washed for 10 min and 2.5% Ti (III) was added and hides were rotated for another 4 hr. While pH was adjusted to a serious value with $NaHCO_3$, temperature was raised to 50°C for 1 hr, and shrinkage temperature was tested.

Tanning under Optimum Conditions

Matched pieces of bated hide were tanned under optimum conditions (Table 1). Shrinkage temperature, tensile strength and tear strength of the tanned leather were tested according to QB/T2713-2005, QB/T2710-2005 and QB/T2711-2005 standard procedures [4-6]. Each value reported is an average of four (2 along the backbone, 2 across the backbone) experiments.

r/min. După aceea, precipitatul a fost uscat la 120°C şi cântărit.

Neutralizare la pH

S-a adăugat 20% extract tanant la pieile sămăluite, în flotă de 50%. După tratament timp de 48 h la o viteză de rotaţie de 15 r/min, pieile au fost spălate timp de 10 min şi s-a adăugat 2,5% Ti (III) efectuându-se rotaţii timp de încă 4 h. S-a reglat pH-ul seriei cu $NaHCO_3$, s-a crescut temperatura la 50°C timp de 1 h şi s-a determinat temperatura de contracţie.

Tăbăcire în condiţii optime

Probele identice de piele samaluita au fost tabacite în conditii optime (Tabelul 1). S-au determinat temperatura de contractie, rezistenta la rupere si rezistenta la sfâsiere a pieilor tabacite, conform procedurilor standard QB/T2713-2005, QB/T2710-2005 si QB/T2711-2005 [4-6]. Fiecare valoare raportata reprezinta media a patru experimente (2 de-a lungul sirei spinarii, 2 perpendicular pe sira spinarii).

Table 1: Optimum condition of tannin-Ti (III) combination tanning
Tabelul 1: Condiţiile optime pentru tăbăcirea combinată tanin-Ti (III)

Process/Sample *Proces/Probă*	Sample 1 *Proba 1*	Sample 2 *Proba 2*	Sample 3 *Proba 3*
Tanning *Tăbăcire*	Acacia Mangium (16%) *Acacia Mangium (16%)*	Orange Oil (17%) *Ulei de portocale (17%)*	Strawberry tree (19%) *Arbut (19%)*
30°C, run for 48 hr *30°C, timp de 48 h*			
Retanning *Retăbăcire*	Ti(III) 1.7%	Ti(III) 1.9%	Ti(III) 2.3%
Adjusted to pH 4.5, run for 1 hr at 50°C *Reglarea pH-ului la 4,5, timp de 1 h la 50°C*			

RESULTS AND DISCUSSIONS

Effect of Temperature on Complexation

Figure 2 shows the precipitation of tannin-Ti (III) reactions as a function of temperature (20 to 60°C). The amount of precipitation increased with temperature rising, obviously. Furthermore, under any temperature conditions, the greatest amount of precipitation were

REZULTATE SI DISCUTII

Influenta temperaturii asupra complexarii

Figura 2 prezinta reactiile de precipitare ale complexului tanin-Ti (III) în functie de temperatura (de la 20 la 60°C). Cantitatea de precipitat a crescut, evident, odata cu cresterea temperaturii. Mai mult decât atât, în orice conditii de temperatura, cea mai mare cantitate de precipitat a rezultat din reactiile de

produced by complex reactions between Strawberry tree tannin extracts (containing 40% gallic acid) and Ti (III), as Acacia Mangium tannin extract (no gallic acid) showed the lowest value. These results indicated that, like the phenomenon of other tannin-metal complex reactions [7], tannin-Ti (III) complex reactions were influenced by both heating process and tannin extract species.

Basic structural unit of these tannin extracts was flavan-3-ol, reacted with metal ions through adjacent phenolic hydroxyl groups on B ring [8], as well as formed stable chelates (Figure 3). Gallic acid group reacted with metal ions through hydroxyls on pyrogallol structure; in addition, the reaction ability was also enhanced by electron attraction effect of gallic acid structure. Compared with flavan-3-ol units, gallic acid was easier to react with Ti (III). Therefore, with temperature from 20 to 60°C, gallic acid in tannins improved its complex ability with Ti (III). So, more precipitation was generated.

complexare dintre extractele tanante din arbut (continând 40% acid galic) si Ti (III), iar extractul tanant din Acacia Mangium (fara acid galic) a prezentat cea mai scazuta valoare. Aceste rezultate au indicat faptul ca, precum si în cazul altor reactii de complexare dintre alte extracte tanante-metale [7], reactiile de complexare tanin-Ti (III) au fost influentate atât de procesul de încalzire, cât si de specia din care s-a extras taninul.

Unitatea structurala de baza a acestor extracte tanante a fost flavan-3-ol, care a reactionat cu ionii de metal prin gruparile hidroxil-fenolice adiacente pe inelul B [8], precum si cu chelatii stabili formati (Figura 3). Gruparea acidului galic a reactionat cu ionii de metal prin grupele hidroxil pe structura pirogalolica; în plus, capacitatea de reactie a fost marita prin efectul structurii acidului galic de atragere a electronilor. În comparatie cu unitatile flavan-3-ol, acidul galic a reactionat mai usor cu Ti (III). Prin urmare, la temperatura de 20-60°C, acidul galic din taninuri si-a îmbunatatit capacitatea de complexare cu Ti (III). Asadar, a rezultat o cantitate mai mare de precipitat.

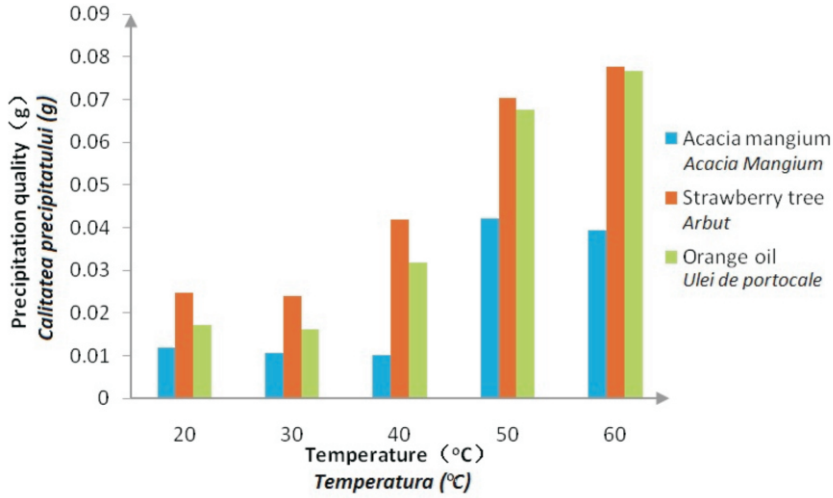


Figure 2. Relation between precipitations and temperature
Figura 2. Relaţia dintre precipitate şi temperatură

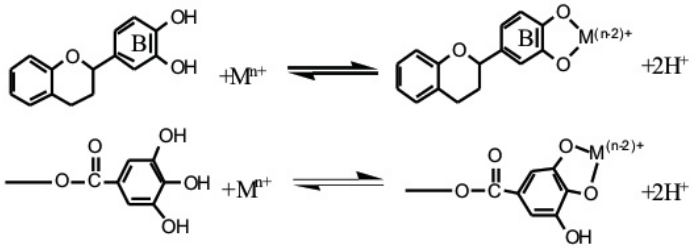


Figure 3. Reactions between tannin and metal ion [8]
Figura 3. Reacţiile dintre tanin şi ionul de metal [8]

Effect of Tannin Extract and Ti (III) Amount on Combination Tannage

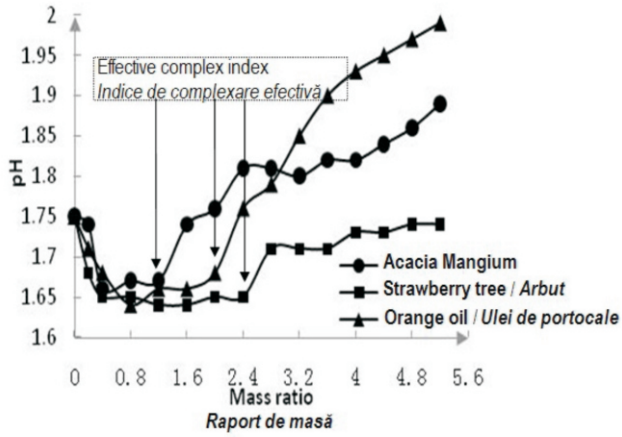


Figure 4. Relation between tannin/titanium (III) mass ratio and pH
Figura 4. Relaţia dintre raportul de masă şi pH-ul combinaţiei tanin/titan (III)

Figure 4 indicates that as a little amount of tannin extracts was added, hydrolysis of phenolic hydroxyl was in progress and H+ was released, while system pH dropped and maintained at a stable state. As tannin/Ti (III) ratio increased, the complex reaction and dissociation reaction processed completely, buffered properties of tannin extract began to play a leading role in this system, and resulted in the increase of pH value. The pH value right before its increasing trend was identified as a very important point. The mass ratio at this point was regarded as the equivalent weight of complex reaction i.e. effective complexation index of the reaction [7]. The more gallic acid contained in tannin extracts, the higher effective complexation index was shown.

The positive correlation was observed between precipitation quantities and tannin extract dosages (Figure 5). Furthermore, tannins with the highest effective complexation index (Strawberry tree tannin), produced maximum amount of precipitations. On the contrary, tannins with smallest effective complexation index, showed the minimum value. These results also indicated that with any dosage of tannins, the degree of Ti (III) tannin complex reaction correlated positively with gallic acid content of tannins.

Influenţa cantităţii de extract tanant şi Ti (III) asupra tăbăcirii combinate

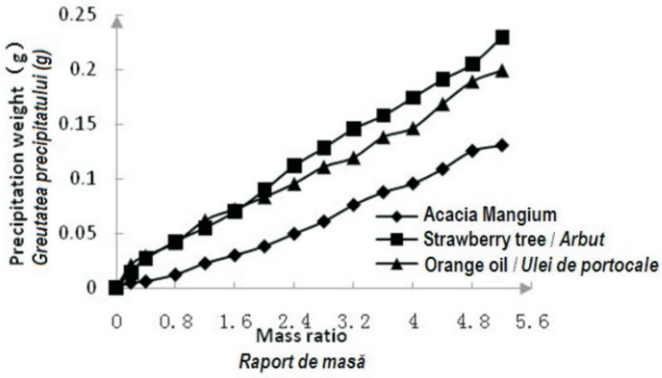


Figure 5. Relation between tannin/titanium (III) mass ratio and precipitation weight
Figura 5. Relaţia dintre raportul de masă şi greutatea precipitatului combinaţiei tanin/titan (III)

Figura 4 arată că, pe măsură ce s-a adăugat o cantitate mică de extract tanant, s-a realizat hidroliza grupării hidroxil-fenolice cu degajare de H+, în timp ce pH-ul sistemului a scăzut şi s-a menţinut stabil. Pe măsură ce a crescut raportul tanin/Ti (III), reacţia de complexare şi cea de disociere s-au desfăşurat până la capăt, proprietăţile de tampon ale extractelor tanante au început să joace un rol important în acest sistem şi rezultatul a fost creşterea valorii pH-ului. Valoarea pH-ului chiar înaintea tendinţei de creştere a fost identificată ca un reper foarte important. În acel moment, raportul de masă a fost considerat ca greutatea echivalentă a reacţiei de complexare, adică indicele de complexare efectivă al reacţiei [7]. Cu cât a fost mai mare cantitatea de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost indicele de complexare efectivă.

S-a observat o corelaţie pozitivă între cantităţile de precipitat şi dozele de extract tanant (Figura 5). În plus, taninul cu cel mai mare indice de complexare efectivă (arbut) a dus la o cantitate maximă de precipitat. Din contră, taninurile cu cel mai mic indice de complexare efectivă au generat o valoare minimă. Aceste rezultate au indicat, de asemenea, că la orice doză de tanin, gradul reacţiei de complexare Ti (III)-tanin a fost corelat pozitiv cu conţinutul de acid galic al taninurilor.

Table 2: Effect of tannin extract dosage on shrinkage temperature (°C)
Tabelul 2: Influenţa dozei de extract tanant asupra temperaturii de contracţie (°C)

Tannin dosage *Doză tanin*	10%	12%	14%	16%	17%	18%	19%	20%
Acacia mangium *Acacia mangium*	90.8	88.2	89.9	92.5	92.3	93.1	96.4	96.0
Strawberry tree *Arbut*	89.7	92.2	97.3	106.1	105.4	105.3	106.2	105.6
Orange Oil *Ulei de portocale*	84.1	93.9	98.2	102.4	104.7	103.4	104.0	103.0

Table 3: Effect of Ti (III) dosage on shrinkage temperature (°C)
Tabelul 3: Influenţa dozei de Ti (III) asupra temperaturii de contracţie (°C)

Ti (III) dosage *Doză Ti (III)*	0.50%	1.00%	1.50%	1.7%	1.9%	2.10%	2.30%	2.50%
Acacia mangium *Acacia mangium*	81.2	88.5	88.6	88.2	92.8	90.0	95.4	95.1
Strawberry tree *Arbut*	86.7	89.1	95.9	105.9	105.2	103.3	104.1	105.4
Orange Oil *Ulei de portocale*	84.5	86.0	94.5	100.7	104.1	104.4	103.0	104.5

Effect of tannin extracts and Ti (III) dosages on leather shrinkage temperature was shown in Table 2 and Table 3. For the Strawberry tree tannin extract with the most amount of gallic acid content (40%), the shrinkage temperature obtained the highest value by using the lowest dosage of tannin extract (16%) and Ti (III) (1.7%); for the Orange Oil tannin extract with less amount of gallic acid content (25%), shrinkage temperature achieved the highest value by using more tannin extract (17%) and Ti (III) (1.9%); for the Acacia Mangium tannin with no gallic acid content, shrinkage temperature obtained the highest value by using the most dosage of tannin extract (19%) and Ti (III) (2.3%). Thus, the more gallic acid content in tannin extracts, the higher dosage of tanning agents were used to obtain their highest shrinkage temperature.

Influenţa extractelor tanante şi a dozelor de Ti (III) asupra temperaturii de contracţie a pieilor este prezentată în Tabelele 2 şi 3. Pentru extractul tanant din arbut, care are cea mai mare cantitate de acid galic (40%), temperatura de contracţie obţinută a avut cea mai mare valoare utilizând cea mai mică doză de extract tanant (16%) şi Ti (III) (1,7%); pentru uleiul de portocale, cu mai puţină cantitate de acid galic (25%), temperatura de contracţie obţinută a avut cea mai mare valoare utilizând o cantitate mai mare de extract tanant (17%) şi Ti (III) (1,9%); pentru Acacia Mangium, fără conţinut de acid galic, temperatura de contracţie obţinută a avut cea mai mare valoare utilizând cea mai mare doză de extract tanant (19%) şi Ti (III) (2,3%). Astfel, cu cât mai mare a fost conţinutul de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost doza de agent tanant utilizată pentru a obţine cea mai mare temperatură de contracţie.

Effect of pH on Thermal Stability of Leather

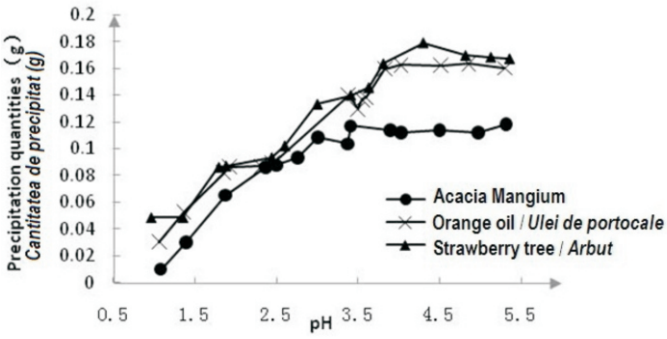


Figure 6. Precipitation quantities under different pH
Figura 6. Cantităţile de precipitat la diferite valori ale pH-ului

Figure 6 and Figure 7 indicated that the process of complex reactions was facilitated by the increase of pH, as well as the thermal stability. In addition, under same pH conditions, the Ti (III) reacted with tannin extracts with more gallic acid (Strawberry tree) generated more precipitations and higher shrinkage temperatures were obtained. On the contrary, for the reaction between tannins without gallic acid (Acacia Mangium) and Ti (III) lower quantities of precipitations were got, and the leather showed the lowest shrinkage temperatures. Therefore, under the tannin-Ti (III) combination tanning condition, thermal stability of leather was enhanced due to the facilitation of gallic acid on complex reactions. Moreover, similar trends were found at different pH conditions.

Influenţa pH-ului asupra stabilităţii termice a pielii

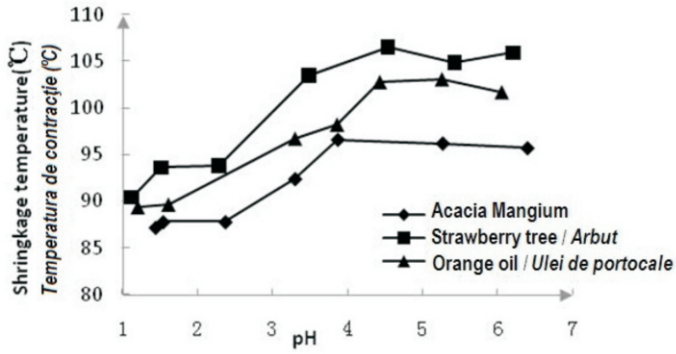


Figure 7. Relation between pH and shrinkage temperature
Figura 7. Relaţia dintre pH şi temperatura de contracţie

Figura 6 şi Figura 7 arată că procesul reacţiilor de complexare a fost facilitat de creşterea pH-ului, precum şi de stabilitatea termică. În plus, în aceleaşi condiţii de pH, Ti (III) reacţionat cu extracte tanante cu mai mult acid galic (arbut) a generat mai mult precipitat şi a dus la temperaturi de contracţie mai mari. Din contră, la reacţia dintre taninul fără acid galic (Acacia Mangium) şi Ti (III) s-au obţinut cantităţi mai mici de precipitat, iar pielea a prezentat cele mai mici temperaturi de contracţie. Prin urmare, în condiţiile tăbăcirii combinate cu tanin-Ti (III), stabilitatea termică a pielii a fost îmbunătăţită datorită faptului că acidul galic a facilitat reacţiile de complexare. Mai mult, s-au observat tendinţe similare în diferite condiţii de pH.

Evaluation of Leather Made under Optimum Conditions

Evaluarea pielii realizate în condiţii optime

Table 4: Properties of leather produced by tannin-Ti (III) combination tanning methods under optimum conditions
Tabelul 4: Proprietăţile pieilor realizate prin metoda de tăbăcire combinată tanin-Ti (III) în condiţii optime

Properties *Proprietăţi*	Acacia Mangium *Acacia Mangium*	Strawberry tree *Arbut*	Orange Oil *Ulei de portocale*
Shrinkage temperature (°C) *Temperatura de contracţie (°C)*	96.2	106.0	104.1
Tensile strength (MPa) *Rezistenţa la rupere (MPa)*	16.2	18.7	20.3
Tear strength ($N \cdot mm^{-1}$) *Rezistenţa la sfâşiere ($N \cdot mm^{-1}$)*	42.4	36.7	38.2

Table 4 indicated that higher shrinkage temperature was obtained with Strawberry tree which contains more gallic acid; lower shrinkage temperature was presented by Acacia Mangium which contains no gallic acid under the optimum conditions. But there is no such association between physical properties and the content of gallic acid.

Tabelul 4 arată că s-au obţinut temperaturi de contracţie mai mari utilizând arbut, care conţine mai mult acid galic; temperaturi de contracţie mai mici au rezultat la utilizarea Acacia Mangium, care nu conţine acid galic în condiţii optime. Însă nu există o asemenea corelaţie între proprietăţile fizice şi conţinutul de acid galic.

CONCLUSIONS

Tannin extracts with different content of gallic acid were used for complex and tanning experiment with Ti (III). The result shows that: the effective complexation index, as well as the tannin-Ti (III) complex ability were improved by gallic acid in tannins under different temperature and pH conditions; with increase of gallic acid contained in tannin extracts, leather produced by tannin-Ti (III) combination tannage showed higher thermal stability and required less tanning agents; under optimized tanning condition, leather treated by tannins with more gallic acid exhibited higher shrinkage temperature in this combination tanning system.

Acknowledgements

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

CONCLUZII

S-au utilizat extracte tanante cu diferite cantităţi de acid galic la experimentele de complexare şi tăbăcire cu Ti (III). Rezultatele arată că: indicele de complexare efectivă, precum şi capacitatea de complexare a sistemului tanin-Ti (III) s-au îmbunătăţit datorită acidului galic din taninuri în diferite condiţii de temperatură şi pH; la creşterea cantităţii de acid galic din extractele tanante, pielea tăbăcită combinat cu tanin-Ti (III) a prezentat stabilitate termică mai mare şi a necesitat o ofertă redusă de agent tanant; în condiţii optime de tăbăcire, pielea tratată cu taninuri conţinând mai mult acid galic au prezentat valori mai mari ale temperaturii de contracţie în cadrul acestui sistem de tăbăcire combinată.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei din China pentru sprijinul financiar acordat proiectului de colaborare (Nr. 2009DFA42850, 40-3).

REFERENCES

;1. Covington, A.D., The 1998 John Arthur Wilson memorial lecture: new tannages for the new millennium, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1998**, 93, 168-183.
2. Covington, A.D., Lampard, G.S., Pennington, M., An investigation of titanium (III) as a tanning agent, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **1998**, 82, 2, 78-80.
3. Chen, W., Li, G., Tanning Chemistry, China Light Industry Press, Beijing, **2011**.
4. QB/T 2710, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of tensile strength and percentage extension, China Standard, **2005**.
5. QB/T 2711, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of tear load - Double edge tear, China Standard, **2005**.
6. QB/T 2713, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of shrinkage temperature, China Standard, **2005**.
7. Di, Y., Studies on the complexing regularity of the chemical degradated vegetable tannins and its application, **1999**, Si Chuan University.
8. Shi, B., Di, Y., Plant Polypheno, Science Press, Beijing, **2000**.

THE INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE CROSS-LINK DENSITY OF THE EPDM RUBBER VULCANIZED BY IRRADIATION

INFLUENŢA COAGENTULUI TMPT ASUPRA DENSITĂŢII DE RETICULARE A ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

Elena MANAILA*

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

THE INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE CROSS-LINK DENSITY OF THE EPDM RUBBER VULCANIZED BY IRRADIATION

ABSTRACT. This paper presents the effect of the polyfunctional monomer trimethylopropane trimethacrylate (TMPT) on the cross-link density and gel fraction of the ethylene-propylene rubber (EPDM) cross-linked by electron beam (EB) processing. Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined from a dose range of 12.5 kGy to 50 kGy.

KEYWORDS: ethylene-propylene terpolymer rubber, cross-linking, electron beam, microwave, trimethylopropane trimethacrylate.

INFLUENŢA COAGENTULUI TMPT ASUPRA DENSITĂŢII DE RETICULARE A ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

REZUMAT. În această lucrare este prezentat efectul monomerului polifuncţional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) asupra densităţii de reticulare şi fracţiei de gel ale cauciucului etilen-propilen-terpolimer (EPDM) reticulat prin iradiere cu electroni acceleraţi (EA). Dependenţa fracţiei de gel şi a densităţii de reticulare de doza de iradiere a fost determinată pentru doze cuprinse între 12,5 şi 50 kGy.

CUVINTE CHEIE: cauciuc etilen-propilen-terpolimer, reticulare, electroni acceleraţi, microunde, trimetilpropan-trimetacrilat.

L'INFLUENCE DU CO-AGENT TMPT SUR LA DENSITÉ DE RÉTICULATION DES ÉLASTOMÈRES EPDM RÉTICULÉS PAR IRRADIATION

RÉSUMÉ. Cet article présente l'effet de monomère triméthyl-propane-trimethacrylate multifonctionnel (TMPT) sur la densité de réticulation et la fraction de gel d'élastomère éthylène-propylène-terpolymère (EPDM) réticulé par irradiation par faisceau d'électrons. La dépendance de la fraction de gel et la densité de réticulation sur la dose d'irradiation a été déterminée pour des doses comprises entre 12,5 et 50 kGy.

MOTS CLÉS: caoutchouc éthylène-propylène-terpolymère, réticulation, faisceau d'électrons, micro-ondes, trimethylpropane-trimethacrylate.

INTRODUCTION

Elastomers are materials used in a large range of industrial and household applications. A common physical-chemical treatment is the curing (cross-linking), imparting mechanical and thermal stability to the rubber. Elastomers have low thermal conductivity values, and therefore, require complex and high cost heating methods in classical vulcanization. In many cases, ionizing radiation (gamma and electron beam) processes provide distinct advantages over conventional cross-linking of elastomers, in terms of product properties, process time saving, increased process yield and environmental compatibility [1]. Due to the many advantages of such technologies, there are more than 800 electron accelerators worldwide for industrial applications, intended particularly for polymerization, cross-linking, grafting, etc. [2, 3]. At

INTRODUCERE

Elastomerii sunt materiale utilizate într-un număr mare de aplicaţii industriale şi casnice. Unul dintre cel mai des utilizate tratamente fizico-chimice este vulcanizarea (reticularea), ce conferă cauciucurilor stabilitate mecanică şi termică. Elastomerii au coeficienţi mici de conductivitate termică necesitând, prin urmare, metode complexe şi costisitoare de încălzire în procesul de vulcanizare. În multe cazuri, procesele derulate cu ajutorul radiaţiei ionizante (gamma sau electroni acceleraţi), oferă avantaje distincte faţă de vulcanizarea convenţională a elastomerilor în ce priveşte proprietăţile finale, reducerea timpului de procesare, creşterea randamentului de proces şi compatibilitatea cu mediul înconjurător [1]. Datorită multitudinii de avantaje conferite de aceste tehnologii, în lume există mai mult de 800 de acceleratoare pentru aplicaţii industriale, în special pentru polimerizări,

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

industrial level, electron beam (EB) processing brings particularly unique advantages such as energy saving and capabilities inducing cross-linking at room temperature, but the required radiation doses are generally too high. Low irradiation doses are required for process efficiency and a high dose rate must be used to give large production capacities. Thus, for industrial scale processing, the problem of reducing the electrical energy consumption as well as the electron beam cost is especially important [4]. Many investigations have been undertaken to find out the effect of different polyfunctional monomers (coagents) on the physical properties of different rubber types cross-linked by electron beams [5-9]. Appropriate polyfunctional monomers in polymer matrix can be used to obtain desired cross-linking density at low irradiation doses.

Reported papers suggest that appropriate polyfunctional monomers (co-agents) in polymer matrix [2, 10, 11] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [12].

Ethylene-propylene diene elastomers are among the most versatile, fastest growing and interesting synthetic rubber polymers. They are obtained by copolymerization of ethylene and propylene in the presence of an unsaturated diene. The saturated polymer backbone results in excellent resistance to heat, oxidation, ageing, ozone, polar solvents or microbial attack [13-15]. Such characteristics ensure a broad range of applications for EPDM, as for automotive profiles, electrical insulation parts, footwear, wires, cables, hoses, sealing rings, sporting goods [16-22]. The most frequently used diene termonomers are mainly ethylidene norbornene and dicyclopentadiene.

This paper presents the effect of the polyfunctional monomer trimethylopropane trimethacrylate (TMPT) on the cross-link density and gel fraction of the ethylene-propylene rubber (EPDM) cross-linked by electron beam (EB) processing. Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined for a dose range of 12.5 kGy to 50 kGy.

reticulări, grefări etc. [2, 3]. La nivel industrial, procesarea cu fascicule de electroni acceleraţi (EA) aduce avantaje unice, cum ar fi reducerea consumului de energie şi capabilitatea de a induce procesul de reticulare la temperatura camerei, dar dozele de radiaţie necesare sunt în general prea mari. Pentru a avea un proces eficient sunt necesare doze scăzute de iradiere, dar pentru a avea o productivitate ridicată sunt necesare debite mari ale dozei de iradiere. Astfel, pentru procesarea la nivel industrial, aspectele legate de reducerea consumului de energie electrică şi, în special, a costului fasciculului de electroni acceleraţi sunt foarte importante [4]. S-au întreprins multe investigaţii pentru a afla efectul diverşilor monomeri polifuncţionali (co-agenţi) asupra proprietăţilor fizice ale diferitelor tipuri de cauciucuri reticulate cu fascicule de EA [5-9]. Pentru a obţine densitatea de reticulare dorită la doze mici de iradiere se pot utiliza monomeri polifuncţionali adecvaţi în matricea de polimer.

O serie de lucrări sugerează faptul că utilizarea monomerilor polifuncţionali (co-agenţi) în matricea polimerică [2, 10, 11] poate determina obţinerea de proprietăţi fizice dorite la doze reduse de iradiere. Co-agenţii sunt molecule organice multifuncţionale extrem de reactive în reacţiile radicalice [12].

Elastomerii etilenă-propilenă-dienă sunt unii dintre cei mai versatili şi interesanţi polimeri sintetici, având cea mai rapidă dezvoltare. Aceştia sunt obţinuţi prin copolimerizarea etilenei şi propilenei în prezenţa unei diene nesaturate. Deoarece au o catenă polimerică saturată, prezintă o excelentă rezistenţă la căldură, oxidare, ozon, îmbătrânire, solvenţi polari sau atac microbian [13-15]. Asemenea caracteristici asigură o gamă largă de aplicaţii pentru EPDM, cum ar fi pentru profiluri auto, piese pentru izolare electrică, fire, cabluri, furtunuri, inele de etanşare, materiale sportive etc. [16-22]. Cel mai frecvent utilizaţi termonomeri de tip dienă sunt etildiena norbornenă şi diciclopentadiena.

În această lucrare este prezentat efectul monomerului polifuncţional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) asupra densităţii de reticulare şi fracţiei de gel ale elastomerului etilen-propilen-terpolimer (EPDM) reticulat prin iradiere cu electroni acceleraţi (EA). Dependenţa fracţiei de gel şi a densităţii de reticulare de doza de iradiere a fost determinată pentru doze cuprinse între 12,5 şi 50 kGy.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used in the study:

- EPDM rubber (Nordel 4760) (Mooney viscosity is 70 ML_{1+4} at 120°C, 70% ethylene content, ENB 4.9 W_t %, density 0,88 g/cm^3, 10% crystallinity degree);
- trimethylopropane-trimethacrylate Luvomaxx TMPT DL 75 (22% percentage of ash, pH 9.2, density 1.36 g /cm^3, 75 ± 3% active ingredient).

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. For preparation of EPDM with polyfunctional monomer TMPT, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 100 phr EPDM and 3 phr TMPT (EPDM/TMPT-3 samples) or 9 phr TMPT (for EPDM/TMPT - 9 samples). Process variables: temperature 60-80°C, friction 1:1.1, and total blending time 7 min.

Experimental Installations and Sample Irradiation

EB exposure experiments were carried out with the experimental arrangement consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator of 6.23 MeV and 75 mA (ALIN-10), and an irradiation chamber. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, at the National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerator Laboratory - Bucharest.

The optimum values of the EB peak current I_{EB} and EB energy E_{EB} to produce maximum output power P_{EB} for a fixed pulse duration $_{EB}$ and repetition frequency f_{EB} are as follows: E_{EB} = 6.23 MeV; I_{EB} = 75 mA; P_{EB} = 164 W (f_{EB} = 100 Hz, $_{EB}$ = 3.5 s). The EB effects are related to the absorbed dose (D) expressed in Gray or J kg^{-1} and absorbed dose rate (D*) expressed in Gy s^{-1} or J kg^{-1} s^{-1}. For EB treatments the rubber sheets were cut in rectangular shape of 0.1 x 0.03 m^2 and covered with polyethylene foils to minimize oxidation. The layers of ten sandwiched sheets were irradiated in atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

În studiu s-au utilizat următoarele materiale:

- Elastomer EPDM (Nordel 4760) (vâscozitatea Mooney 70 ML_{1+4} la 120°C, conţinut de etilenă 70%, ENB 4,9 W_t %, densitate 0,88 g/cm^3, grad de cristalinitate 10%);
- trimetilpropan-trimetacrilat Luvomaxx TMPT DL (conţinutul de cenuşă 22%, pH 9,2, densitate 1,36 g/cm^3, conţine agent activ 75 ± 3%).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valţ de laborator cu încălzire electrică. Pentru obţinerea amestecurilor de cauciuc EPDM cu monomer polifuncţional TMPT, materialele componente au fost adăugate în următoarea ordine: 100 phr EPDM şi 3 phr sau 9 phr monomer polifuncţional TMPT (pentru EPDM/TMPT - 3 şi respectiv EPDM/TMPT – 9). Parametrii procesului au fost: temperatura 60-80°C, fricţia 1:1:1, timpul total de amestecare 7 minute.

Instalaţia experimentală şi iradierea probelor

Iradierile cu EA au fost efectuate cu ajutorul unei instalaţii experimentale compuse din accelerator liniar de electroni de 6,23 MeV şi 75 mA (ALIN-10) şi o cameră de iradiere. ALIN-10 este un accelerator de electroni construit în România, la Institutul Naţional de Fizica Laserilor, Plasmei şi Radiaţiei, Laboratorul Acceleratori de Electroni.

Valorile optime pentru curentul de vârf al EA, I_{EA}, şi energia EA, E_{EA}, la care se obţine puterea maximă de fascicul, P_{EA}, pentru o durată a impulsului $_{EA}$, şi o frecvenţă de repetiţie f_{EA}, sunt următoarele: E_{EA} = 6,23 MeV; I_{EA} = 75 mA; P_{EA} = 164 W (f_{EA} = 100 Hz, $_{EA}$ = 3,5 s). Efectele EA sunt redate prin doza absorbită (D) exprimată în Gray sau J kg^{-1} şi debitul dozei absorbite (D*) exprimate în Gy s^{-1} sau J kg^{-1} s^{-1}. Pentru a fi tratate cu EA, probele de cauciuc au fost tăiate în foi de 0,1 x 0,03 m^2 şi acoperite cu folie de polietilenă pentru a minimiza procesele de oxidare. Straturi de câte zece probe au fost iradiate în condiţii atmosferice normale şi la temperatura camerei, de 25°C.

Sol-gel and Cross-linking Density Analysis

The sol-gel analysis was performed on cross-linked EPDM/TMPT rubber samples to determine the mass fraction of insoluble EPDM (the network material resulting from network-forming cross-linking process) samples (gel fraction). The samples (1.0 x 1.0 cm, with known mass) were swollen in toluene and extracted after 24 h in order to remove any scissioned fragments and unreacted materials. The networks were then air dried for 6 days and reweighed. The gel fraction was calculated as:

Determinarea fracţiei de gel şi a densităţii de reticulare

Analiza sol-gel a fost efectuată pe probele de EPDM/TMPT reticulate cu scopul de a determina fracţia de masă insolubilă de cauciuc (material reticulat ce rezultă prin formarea reţelei de reticulare prin procesul de vulcanizare) din probe (denumită şi fracţie de gel). Probe de dimensiuni 1 x 1 cm (cu masă cunoscută) au fost imersate (şi astfel gonflate) în solvent (toluen) timp de 24 h, cu scopul de a îndepărta atât fragmentele scindate, cât şi materialul nereacţionat. Probele au fost apoi uscate la aer timp de 6 zile şi recântărite. Fracţia gel a fost calculată astfel:

$$\underset{\textit{Fracţia de gel}}{\textit{Gel} - \textit{fraction}} = \frac{W_3}{W_1} \times 100 \tag{1}$$

where W_3 and W_1 are the weight of the dried sample after extraction (sample dried and weighed to constant mass) and the weight of the sample before extraction, respectively [23]. The results reported were the average of five specimens.

The number of moles of cross-linked basic units per weight unit of the cross-linked polymer is called cross-link density. The cross-linking density of the samples was determined on the basis of equilibrium solvent-swelling measurements (in toluene at 23-25°C) by application of the well-known modified Flory-Rehner equation for tetra functional networks. The samples (2 mm thick) were initially weighed (W_1) and immersed in toluene for 24 h. The swollen samples were removed and cautiously dried to remove excess solvent before being weighed (W_2) and, during this operation, the samples were covered to avoid toluene evaporation during weighing. Traces of solvent and other small molecules were then eliminated by air drying for 6 days. Finally, the samples were weighed for the last time (W_3), and volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling ν_{2m} were determined from swelling ratio G, and calculated as follows:

unde W_3 reprezintă greutatea probei după extracţie în solvent (proba uscată şi cântărită până la masă constantă), iar W_1 reprezintă greutatea iniţială a probei (înainte de extracţie) [23]. Rezultatele raportate sunt media a cinci determinări.

Numărul de moli al unităţilor reticulate per unitatea de greutate a polimerului reticulat este numit densitate de reticulare. Densitatea de reticulare a probelor a fost determinată pe baza măsurătorilor gradului de gonflare în solvent (toluen) la 23-25°C, prin aplicarea binecunoscutei ecuaţii modificate Flory-Rehner pentru reţele tetra-funcţionale. Probele (2 mm grosime) au fost iniţial cântărite (W_1) şi imersate în solvent (toluen) timp de 24 h. Probele gonflate au fost scoase şi şterse cu grijă pentru a îndepărta solventul în exces şi cântărite din nou (W_2); în timpul acestei operaţii, probele au fost acoperite pentru a evita evaporarea toluenului în timpul cântăririi. Urmele de solvent au fost eliminate prin uscarea la aer timp de 6 zile şi încă 3 ore în etuvă la 80°C. După această operaţie, probele au fost cântărite pentru ultima oară (W_3) şi fracţiunile de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru ν_{2m} au fost determinate plecând de la gradul de gonflare G, după cum urmează:

$$\nu_{2m} = \frac{1}{1+G} \tag{2}$$

where:

unde:

$$G = \frac{W_2 - W_3}{W_3} \times \frac{\rho_r}{\rho_s} \tag{3}$$

ρ_r and ρ_s are the densities of elastomer samples and solvent, respectively.

The cross-link densities of samples, ν, were determined from measurements in a solvent, using the Flory–Rehner relationship, given by:

ρ_r şi ρ_s reprezintă densitatea elastomerului, respectiv a solventului.

Densitatea de reticulare, ν, s-a determinat în urma măsurării în solvent, pe baza relaţiei Flory-Rehner:

$$\nu = -\frac{Ln(1-\nu_{2m}) + \nu_{2m} + \chi_{12}\nu_{2m}^2}{V_1\left(\nu_{2m}^{1/3} - \frac{2}{\Phi}\nu_{2m}\right)} \quad (4)$$

where V_1 = 106.5 cm^3/mol is the molar volume of solvent (toluene), ν_{2m} is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling, Φ = 4 is the cross-link functionality and χ_{12} = 0.49 is the EPDM-toluene interaction parameter [24-26].

unde V_1 = 106,5 cm^3/mol este volumul molar al solventului (toluen), ν_{2m} este volumul fracţiei polimerului din proba gonflată la echilibru, Φ = 4 reprezintă funcţionalitatea reticulării, iar χ_{12} este parametrul interacţiunii polimer-solvent (0,49 pentru EPDM-toluen) [24-26].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Polyfunctional monomers are effective on modification of polymer material by crosslinking. Generally speaking, there are two factors which affect the functionality of polyfunctional monomers in polymer: one is the unsaturation of polyfunctional monomers and the other is the solubility of polyfunctional monomers in polymer [27]. The polyfunctional monomers can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition. These polyfunctional monomers can be grouped, according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties, as follows: type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate, methacrylate, or maleimide functionality), and type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. In our study we used TMPT – trimethylolpropane-trimethacrylate as polyfunctional monomer (type I and functionality 3).

The results presented in Table 1 and Figures 1 and 2 show that, as the TMPT quantity and EB dose increases, there is a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity) and a slight increase of gel fraction, volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (ν_{2m}) and cross-link density (ν). From these results it is observed that the addition of TMPT increases cross-link density when

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Monomerii polifuncţionali sunt eficienţi în modificarea materialelor polimerice prin reticulare. În general, există doi factori care influenţează funcţionalitatea monomerilor polifuncţionali: unul dintre factori se referă la nesaturarea monomerului polifuncţional, iar celălalt la solubilitatea acestor monomeri polifuncţionali în polimer [27]. Monomerii polifuncţionali participă la reacţii prin mecanisme radicalice, cum ar fi grefarea şi adiţia radicalică. Ei pot fi clasificaţi în funcţie de influenţa lor asupra cineticii de reticulare, dar şi de proprietăţile fizice-mecanice, astfel: monomeri polifuncţionali de tip I, care sunt foarte reactivi şi determină atât creşterea vitezei, cât şi a gradului de reticulare (acrilat, metacrilat sau maleimide funcţionale) şi monomeri polifuncţionali de tip II care sunt pe bază de grupări alilice reactive, aceştia crescând doar gradul de reticulare. În studiul nostru am utilizat TMPT - trimetilolpropan-trimetacrilat ca monomer polifuncţional de tip I şi funcţionalitate 3.

Rezultatele prezentate în Tabelul 1 şi Figurile 1 şi 2 arată că, pe măsură ce doza de iradiere (EA) şi concentraţia de TMPT cresc, se observă o scădere a gradului de gonflare G (cantitatea de polimer solubil în toluen) şi o creştere uşoară a fracţiei de gel, a fracţiunilor în volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru (ν_{2m}) şi a densităţii de reticulare (ν). Din rezultatele obţinute se observă că adăugarea de

compared with the control samples (EPDM 0). The highest values were obtained for the blend with 9 phr TMTP. *T*his polyfunctional monomer contains double bonds and the cross-link density of the network will increase with the increase of the co-agent concentration [28]. This is due to the formation of a three-dimensional network structure.

TMPT creşte densitatea de reticulare comparativ cu proba martor (EPDM 0). Cele mai mari valori s-au obţinut pentru probele ce conţin 9 phr TMPT. Acest monomer polifuncţional conţine în structura sa duble legături şi, de aceea, gradul de reticulare creşte odată cu creşterea concentraţiei sale în amestec [28]. Acest lucru se datorează formării unei reţele tridimensionale.

Table 1: Gel fraction and crosslink density of samples vulcanized by EB
Tabelul 1: Fracţia de gel şi densitatea de reticulare a probelor vulcanizate cu EA

Sample *Probă*	Dose (kGy) *Doză (kGy)*	m_i (g)	m_g (g)	m_s (g)	ϕ_e (g/cm^3)	Gel Fraction *Fracţie gel*	G	v_{2m}	v (10^{-4} mol/cm^3)
EPDM 0	12.5	1.2088	8.7046	1.1558	0.8275	95.62	6.2409	0.1381	0.6286
	25.0	1.2688	6.9201	1.2297	0.8275	96.91	4.4218	0.1844	1.1871
	37.5	1.2552	6.1554	1.2360	0.8275	98.48	3.8030	0.2082	1.5681
	50.0	1.2661	5.3162	1.2459	0.8275	98.41	3.1216	0.2426	2.2552
EPDM / 3 phr TMPT	12.5	1.3398	6.6319	1.3004	0.8133	97.05	3.8505	0.2062	1.5325
	25.0	1.3186	6.0135	1.2896	0.8133	97.81	3.4399	0.2252	1.8866
	37.5	1.2179	5.4063	1.1923	0.8133	97.89	3.3193	0.2315	2.0146
	50.0	1.3664	5.4506	1.3435	0.8133	98.32	2.8711	0.2583	2.6285
EPDM / 9 phr TMPT	12.5	1.3712	6.3265	1.2487	0.8025	91.07	3.7680	0.2097	1.5950
	25.0	1.3606	6.5549	1.3183	0.8025	96.90	3.6808	0.2136	1.6654
	37.5	1.3452	5.7573	1.3011	0.8025	96.72	3.1737	0.2396	2.1877
	50.0	1.3375	5.1239	1.3063	0.8025	97.67	2.7081	0.2697	2.9244

Note: The samples were not subjected to crosslinking treatment (by irradiation treatment), they were completely dissolved in toluene – under the same conditions.
Notă: Probele nu au fost supuse unui tratament de reticulare (prin iradiere), ci au fost dizolvate complet în toluen – în aceleaşi condiţii.

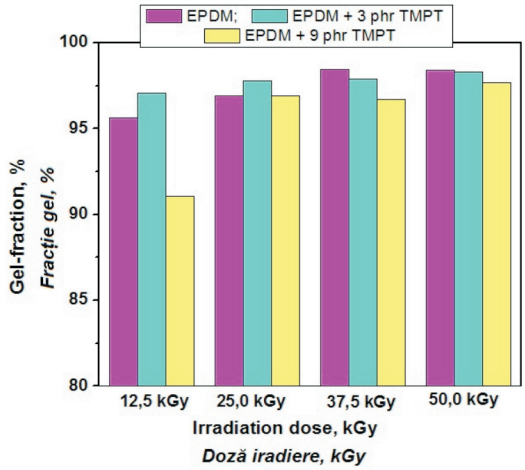


Figure 1. Change of gel fraction with irradiation
Figura 1. Modificarea fracţiei de gel în funcţie de iradiere

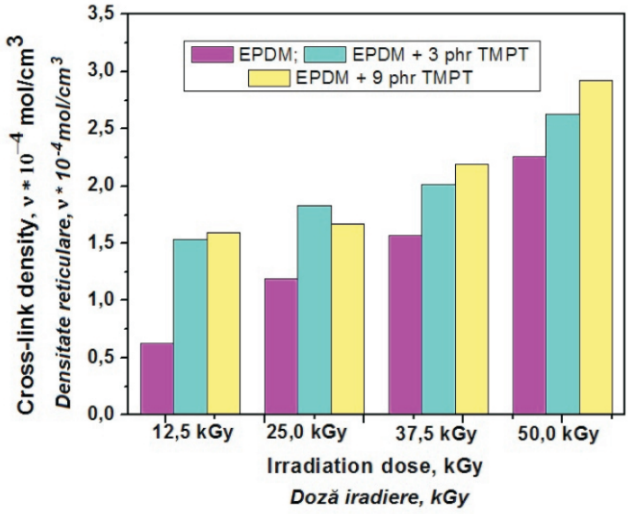


Figure 2. Change of cross-link density with irradiation dose
Figura 2. Modificarea densităţii de reticulare în funcţie de doza de iradiere

In order to quantify the increase in cross-link density depending on irradiation dose, the experiments have been conducted from a dose range of 12.5 kGy to 50.0 kGy. The highest values were obtained for blend irradiated with 50.0 kGy, both for control samples and EPDM/TMPT samples.

So, the obtained results demonstrate that cross-link density for EPDM/TMPT is found to be not only a function of polyfunctional monomer concentration, but also of irradiation dose.

Pentru a cuantifica creşterea densităţii de reticulare în funcţie de doza de iradiere, experimentele au fost efectuate în intervalul 12,5-50,0 kGy. Cele mai mari valori s-au obţinut pentru probele iradiate la 50,0 kGy, atât pentru probele martor, cât şi pentru cele ce conţin TMPT.

Astfel, rezultatele obţinute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EPDM/TMPT depinde nu doar de concentraţia de monomer polifuncţional, ci şi de doza de iradiere.

CONCLUSIONS

In order to investigate the effect of ionizing radiation on EPDM and EPDM/TMPT, samples were subjected to electron beam irradiation in the range of 12.5 kGy to 50 kGy. Sol gel and cross-link density analyses showed that both EPDM and EPDM/TMPT samples tend to crosslink when irradiated with electron beam. From the obtained results it was observed that the addition of TMPT (polyfunctional monomer) increases the cross-link density comparing with control samples (without TMPT). The highest values were obtained for blend with 9 phr TMTP. In terms of radiation dose, the highest values were obtained for blend irradiated with 50.0 kGy, for both EPDM and EPDM/TMPT samples, but the best are for

CONCLUZII

În scopul de a investiga efectul radiaţiei ionizante asupra probelor de EPDM şi EPDM/TMPT, acestea au fost supuse tratamentului cu electroni acceleraţi cu doze cuprinse între 12,5 kGy şi 50,0 kGy. Analizele sol-gel şi densitatea de reticulare au arătat că atât probele de EPDM, cât şi cele de EPDM/TMPT au tendinţa de reticulare în urma iradierii cu electroni acceleraţi. În urma rezultatelor obţinute s-a observat că prin adăugarea de monomer polifuncţional, TMPT, creşte densitatea de reticulare, prin comparaţie cu proba martor. Cele mai mari valori s-au obţinut pentru probele ce conţin 9 phr TMPT. În ceea ce priveşte doza de iradiere, cele mai mari valori s-au obţinut pentru probele iradiate la 50,0 kGy, pentru ambele tipuri de amestecuri (EPDM şi EPDM/TMPT), dar cele mai bune

those containing TMPT. In the presence of TMPT, the amount of active radicals increases during irradiation, thereby increasing the grafting of this trifunctional monomer onto the EPDM molecular chains. So, we can say that cross-link density for EPDM/TMPT is found to be not only a function of polyfunctional monomer concentration, but also of irradiation dose.

sunt pentru probele ce conţin TMPT. În prezenţa TMPT, cantitatea de radicali activi creşte în timpul iradierii, crescând astfel capacitatea acestui monomer trifuncţional de a se lega pe lanţurile elastomerului EPDM. Astfel, rezultatele obţinute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EPDM/TMPT depinde nu doar de concentraţia de monomer polifuncţional, ci şi de doza de iradiere.

REFERENCES

1. Manaila, E., Stelescu, M.D., Ighigeanu, D., Craciun, G., Berechet, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal),* **2011**, 11, 3, 201-210.
2. Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J. A., *Rad. Phys. Chem.,* **1995**, 46, 46, 979-982.
3. Holl, P., *Rad. Phys. and Chem.,* **1995**, 46, 46, 953-958.
4. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm.
5. Yunshu, X., Yoshii, F., Makuuchi, K., *J. Macromol. Sci. (Pure Appl. Chem.)*, **1995**, A32, 10, 1801-1808.
6. Majumder, P.S., Bhowmick, A.K., *J. Appl. Polym. Sci., **2000**,* 77, 323-327.
7. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., *Radiat. Phys. Chem.*, **2001**, 60, 1-2, 139-142.
8. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F., Makuuchi, K., *React. Funct. Polym.*, **2002**, 53, 173-181.
9. Han, H.D., Shin, S.H., Petrov, S., *Radiat. Phys. Chem.*, **2004**, 69, 239-243.
10. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.,* **2005**, 95, 435-447.
11. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., *Rad. Phys. Chem*. **2005**, 73, 3, 155-158.
12. Dluzneski, P.R., *Rubber Chem. Technol.,* **2001**, 74, 451-492.
13. Lu, J., Chen, S., Zhang, J., Xu, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 1741.
14. Ahmadi, S.J., Huang, Y., Li, W., *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, 65, 1069.
15. Homocianu, M., Airinei, A., Stelescu, M.D., Timpu, D., Ioanid, A., *Polymer Composites***, 2012**, 33, 3, 379-387.
16. Stelescu, M.D., Airinei, A., Grigoras, C., Niculescu Aron, I.G., *Int. J. Thermophys.*, **2010**, 31, 2264 – 2274.
17. Stelescu, M.D., *Macromol. Sy.*, **2008**, 263, 70-77.
18. Zuga, M.D., Cincu, C., *Materiale plastice*, **2006**, 43, 3, 194-198.
19. Zuga, D., Cincu, C., *Scientific Bulletin, UPB*, Series B, **2006**, 68, 4, 27-34.
20. Stelescu, M.D., *Proceedings of the 3rd International Conference Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010,* 16-18 September **2010**, Bucharest, 137-142.
21. Stelescu, M.D., Berechet, D., Gurau, D*., Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 2, 91-108.
22. Stelescu, M.D., Airinei, A., Homocianu, M., Fifere, N., Timpu, D., Aflori, M., *Polym. Test.*, **2013**, 32, 2, 187–196.
23. Stelescu, M.D., *Materiale plastice***, 2011, 48,** 3, 240-244.
24. Peng, Z., Liang, X., Zhang Y., Zhang, Y*., J. Appl. Polym. Sci.,* **2002**, 84, 1339-1345.
25. Boye, W.M., International Wire & Cable Symposium Proceedings of the 57th IWCS, 335- 341.
26. Anelli, P., Baccaro, S., Carenza, M., Palma, G., *Rad. Phys. Chem*., **1995**, 46, 46, 1031-1035.
27. Tawney, P.O., Wenisch, W.J., van der Burg, S., Relyea, D.I., ***1964**, J. Appl. Polym.*, 8, 5, 2281-2298.
28. Wu, B., Zhou, M., Lu, D., *Iran. Polym. J.***, 2006**, 15, 12, 989-995.

THE FIRST SOCIAL & ENVIRONMENTAL REPORT OF THE EUROPEAN LEATHER INDUSTRY

PRIMUL RAPORT SOCIAL ŞI DE MEDIU AL INDUSTRIEI EUROPENE DE PIELĂRIE

Federico BRUGNOLI[1], Gustavo GONZALEZ-QUIJANO[1], Luminita ALBU[2*]

[1] COTANCE, 3 Rue Belliard, B-1040 Brussels, Belgium, email: brugnoli@spin360.biz, cotance@euroleather.com

[2] INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: luminita.albu@icpi.ro

THE FIRST SOCIAL & ENVIRONMENTAL REPORT OF THE EUROPEAN LEATHER INDUSTRY

ABSTRACT. This first Social & Environmental Report of the European Leather Industry has been elaborated within the context of the SER III Social Dialogue Project, implemented by the social partners of the European Tanning Industry: COTANCE and IndustriAll-European Trade Union. The paper represents a novel approach which takes into consideration the main elements that are linked with the sustainable development and economic growth of European tanneries. Key strategic concepts illustrated in the paper concern the ecological role of tanneries that base their production on by-products of renewable origin. They build their leadership on a mix of tradition and innovation and therefore require a particularly skilled workforce. The paper, moreover, presents in detail the structure of the European sector and, thanks to the contribution of several national industrial associations (representing 90.9% of European tanneries and 76.6% of the workforce), provides key environmental and social indicators linked with the industrial activity. The comprehensive analysis of social and environmental indicators demonstrates that tanneries in Europe are increasingly committed to the ethical and social aspects of their business, and that, through continuous investments, they have been able to ensure substantial improvements in process efficiency and in pollution prevention and control. All the efforts made by European tanneries over the years have resulted in improving the sustainability of their production. The excellent results achieved deserve to be valued more by stakeholders and better incentivised through measures encouraging new and future investments. The environmental and social values demonstrated by European leather help to keep European tanners ahead of international competition.

KEY WORDS: social report, ecological role, sustainable development, leadership, tradition & innovation

PRIMUL RAPORT SOCIAL ŞI DE MEDIU AL INDUSTRIEI EUROPENE DE PIELĂRIE

REZUMAT. Acest prim Raport Social şi de Mediu al Industriei Europene de Pielărie a fost elaborat în cadrul proiectului de Dialog Social SER III, implementat de partenerii sociali ai industriei europene de pielărie: COTANCE şi Federaţia sindicală europeană IndustriAll. Această lucrare reprezintă o nouă abordare care ia în considerare principalele elemente asociate cu dezvoltarea durabilă a tăbăcăriilor europene. Conceptele-cheie strategice prezentate în această lucrare privesc rolul ecologic al tăbăcăriilor a căror producţie se bazează pe produse secundare regenerabile. Spiritul de conducere al acestora se bazează pe combinarea tradiţiei cu inovarea şi, prin urmare, necesită o forţă de muncă special calificată. Mai mult decât atât, lucrarea prezintă în detaliu structura sectorului european şi, mulţumită contribuţiei mai multor asociaţii naţionale (reprezentând 90,9% din tăbăcăriile europene şi 76,6% din forţa de muncă), oferă indicatori-cheie sociali şi de mediu asociaţi cu activitatea industrială. Analiza cuprinzătoare a indicatorilor sociali şi de mediu demonstrează că tăbăcarii din Europa sunt din ce în ce mai angajaţi în aspectele etice şi sociale ale afacerii lor şi că, prin investiţii continue, au fost capabili să asigure îmbunătăţiri substanţiale în eficienţa proceselor şi în prevenirea şi controlul poluării. Toate eforturile depuse de tăbăcăriile europene de-a lungul anilor au avut ca urmare îmbunătăţirea sustenabilităţii producţiei acestora. Rezultatele excelente obţinute merită să fie apreciate mai mult de către părţile interesate şi să fie mai bine stimulate prin măsuri care să încurajeze noi investiţii. Valorile sociale şi de mediu demonstrate de pielea europeană contribuie la menţinerea tăbăcarilor europeni în fruntea competiţiei internaţionale.

CUVINTE CHEIE: raport social, rol ecologic, dezvoltare sustenabilă, spirit de conducere, tradiţie şi inovare

LE PREMIER RAPPORT SOCIAL ET ENVIRONNEMENTAL DE L'INDUSTRIE EUROPÉENNE DU CUIR

RÉSUMÉ. Ce premier rapport social et environnemental de l'industrie européenne du cuir a été réalisé au sein du projet de Dialogue Social SER III, mis en œuvre par les partenaires sociaux de l'industrie du cuir: COTANCE et La Fédération Syndicale Européenne IndustriAll. Cet article représente une nouvelle approche qui tient compte des principaux éléments liés au développement durable des tanneries européennes. Les concepts-clés stratégiques présentés dans cet article concernent le rôle écologique des tanneries dont la production est basée sur des produits renouvelables. Leur qualité de dirigeant est basée sur la combinaison de la tradition avec l'innovation et nécessite, donc, une main d'œuvre qualifiée. En outre, l'article décrit en détail l'architecture du secteur européen et, grâce à la contribution de plusieurs associations nationales (représentant 90,9% des tanneries européennes et 76,6% de la main d'œuvre), fournit des indicateurs-clés sociaux et environnementaux liés à l'activité industrielle. Une analyse complète des indicateurs sociaux et environnementaux montre que les tanneurs européens sont de plus en plus engagés dans les aspects éthiques et sociaux de leurs activités et que, par l'investissement continu, ils ont été en mesure de fournir des améliorations substantielles dans l'efficacité des processus et dans la prévention et le contrôle de pollution. Tous les efforts des tanneurs européens au fil des ans ont permis d'améliorer la durabilité de leur production. Les excellents résultats obtenus méritent d'être plus valorisés par les parties intéressées et être mieux stimulés par des mesures visant à encourager de nouveaux investissements. Les valeurs sociales et environnementales démontrées par la peau européene contribuent à maintenir les tanneurs européens en tête de la concurrence internationale.

MOTS CLÉS: rapport social, rôle écologique, développement durable, qualité de dirigeant, tradition et innovation

[*] *Correspondence to: Luminita ALBU, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: luminita.albu@icpi.ro*

INTRODUCTION

The introduction describes the aim of the paper, provides a description of the social and environmental values of leather production in Europe and introductory comments on main data and indicators. This part of the report also focuses on the need of European tanners to see the international market recognising social and environmental values as drivers for a fair international trade.

The Socio-Environmental principles of EU tanning sector are enshrined in so called Framework Agreements and Joint Statements, done by COTANCE and IndustriAll, defining the Socio environmental mission of the sector, its medium term strategic objectives in terms of market, sustainability and compliance with EU strategic objectives. The section also describes the role of Social partners in the evolution of environmental and social policies of the sector.

Overview of the European Leather Industry and its Socio-Environmental Values

The tanning industry provides a high added value material to a number of value chains, notably in the fashion, furniture and automotive sectors.

The raw materials of the European tanning industry are hides and skins of which over 99% are derived from animals that have been raised primarily for wool, milk and/or meat production. This fact clearly illustrates the **ecological role of tanneries**; recovering a by-product, which in the absence of the leather industry would have to be disposed of, thus demonstrating similarities with the recycling industry.

European tanneries base their **leadership** on a mix of **tradition and innovation**. They keep alive a number of traditional artisan processing skills that ensure the product's high quality reputation, but invest in technological and non-technological research and development in order to remain at the forefront of product and process innovation.

Education and training, modern tanning machinery and efficient chemical auxiliaries, process automation and rationalisation, state of the art environmental protection and pioneering social responsibility all represent an integral part of the strategies of Europe's tanneries towards sustainable

INTRODUCERE

Introducerea prezintă obiectivul lucrării, oferă o descriere a valorilor sociale şi de mediu ale producţiei de piele din Europa şi comentarii introductive asupra principalelor date şi indicatori. Această parte a raportului se concentrează, de asemenea, pe nevoia tăbăcarilor europeni de a vedea că piaţa internaţională recunoaşte valorile sociale şi de mediu ca factori pentru un comerţ internaţional echitabil.

Principiile sociale şi de mediu ale sectorului de pielărie din UE sunt consfinţite în aşa-zisele acorduri-cadru şi declaraţii comune, încheiate de către COTANCE şi IndustriAll, care definesc misiunea socială şi de mediu a sectorului, obiectivele sale strategice pe termen mediu privind piaţa, sustenabilitatea şi conformitatea cu obiectivele strategice ale UE. Această secţiune descrie şi rolul partenerilor sociali în evoluţia politicilor sociale şi de mediu ale sectorului.

Privire de ansamblu asupra industriei europene de pielărie şi asupra valorilor sale sociale şi de mediu

Industria de pielărie oferă un material cu valoare adăugată mare unei serii de lanţuri valorice, în special în sectoarele de modă, mobilier şi automobile.

Materiile prime ale tăbăcăriilor europene sunt pieile brute din care peste 99% provin de la animale care au fost crescute în primul rând pentru lână, lapte şi/sau pentru producţia de carne. Acest fapt ilustrează în mod clar **rolul ecologic al tăbăcăriilor**: valorificarea unui produs secundar, care, în absenţa industriei de pielărie, ar fi eliminat, prezentând astfel asemănări cu industria de reciclare.

Spiritul de conducere al tăbăcăriilor europene se bazează pe combinarea **tradiţiei** cu **inovarea**. Ele păstrează o serie de competenţe artizanale tradiţionale de prelucrare care asigură reputaţia de înaltă calitate a produsului, investind, în acelaşi timp, în cercetare şi dezvoltare tehnologică şi non-tehnologică, pentru a rămâne în fruntea inovaţiei de produs şi de proces.

Educaţia şi formarea profesională, utilajele moderne şi auxiliarii chimici eficienţi, automatizarea şi raţionalizarea proceselor, protecţia mediului şi responsabilitatea socială de pionierat reprezintă o parte integrantă a strategiilor tăbăcăriilor din Europa spre o dezvoltare durabilă. Tăbăcăriile sunt capabile de

development. Tanneries are capable of introducing continuously to the market new products and styles, and new applications for different end uses, but at the same time Europe's comparative advantage lies in that its tanners include in the value offer of their leathers the intangibles reflecting their response to the global challenge of **sustainable development** (Economical, Environmental, Social) as set out by Brundtland in 1987 (Our Common Future, WCED).

From an economic point of view, leather is a key material, generating wealth and jobs in a variety of value chains in which it is often the main constituent material, notably in shoes, clothing, leather goods, furniture, upholstery for cars, boats, aircraft, and many other items in daily use.

The environmental values of leather production have been summarised above: leather is a valuable material of renewable origin, produced through increasingly cleaner processes, consuming less energy, less water, less chemicals than in the past and reaching excellent levels of reuse and recycling of the residues produced.

Inclusivity is another key aspect of the European tanning sector that underpins the social dimension of sustainability. Workers in Europe's tanneries are more gender balanced than in other industrial sectors, and well distributed among different age groups. Some excellent examples throughout Europe show a perfect integration of different nationalities in tanneries and tanning clusters.

European tanneries are, however, at risk. Their competitiveness is in danger of disappearing in the absence of policies that foster a level playing field at international level, notably with regard to competitors in emerging economies. Competition from countries where social and environmental standards are poorly enforced causes socio-economic damage equivalent to dumping. **Trade reciprocity** is another element of the **fair competition** agenda of European tanners. Trade barriers related to access to raw materials in many third countries, such as export taxes and export restrictions on raw hides and skins, and on the intermediate material 'wet blue', severely distort prices and competition on the global leather market.

a introduce pe piaţă în mod continuu produse şi stiluri noi, noi aplicaţii pentru diferite utilizări finale, dar, în acelaşi timp, avantajul comparativ al Europei constă în faptul că tăbăcarii includ în oferta lor de piei valori intangibile care reflectă răspunsul lor la provocarea globală a **dezvoltării durabile** (economică, de mediu, socială), aşa cum este prevăzut în raportul Brundtland din 1987 (Our Common Future, WCED).

Din punct de vedere economic, pielea este un material cheie, generând bunăstare şi locuri de muncă într-o varietate de lanţuri valorice în care este de multe ori materialul component principal, în special în domenii ca: încălţăminte, vestimentaţie, marochinărie, mobilă, tapiţerie auto, bărci, aeronave, precum şi multe alte articole de uz zilnic.

Valorile de mediu ale producţiei de piele au fost rezumate mai sus: pielea este un material valoros de origine regenerabilă, fabricată prin procese din ce în ce mai curate, care consumă mai puţină energie, mai puţină apă, mai puţine substanţe chimice decât în trecut şi care atinge niveluri excelente de refolosire şi de reciclare a reziduurilor generate.

Politica incluzivă este un alt aspect-cheie al sectorului european de pielărie, care stă la baza dimensiunii sociale a sustenabilităţii. În tăbăcăriile din Europa lucrătorii sunt mult mai bine echilibraţi din punct de vedere al genului comparativ cu alte sectoare industriale, iar distribuţia pe grupe de vârstă este mult mai echitabilă. Există exemple excelente în întreaga Europă care arată o integrare perfectă a diferitelor naţionalităţi în tăbăcării şi în clusterele de tăbăcării.

Tăbăcăriile europene sunt, totuşi, în pericol. Competitivitatea lor este în pericol de dispariţie în absenţa unor politici care să încurajeze un nivel de concurenţă echitabilă la nivel internaţional, în special cu privire la concurenţii din economiile în curs de dezvoltare. Concurenţa din ţările în care standardele sociale şi de mediu nu sunt puse în aplicare cum trebuie determină daune socio-economice echivalente cu cele ale dumping-ului. **Reciprocitatea comercială** este un alt element al **concurenţei loiale** care prezintă interes pentru tăbăcarii europeni. Barierele comerciale legate de accesul la materiile prime în multe ţări terţe, cum ar fi taxele de export şi restricţiile la export pentru pieile brute, precum şi la materialul intermediar "wet blue", denaturează grav preţurile şi concurenţa pe piaţa mondială de piei.

The European Tanning Sector

The EU leather industry is composed of **a series of different sectors**, starting from the hides and skins markets, which supply the tanning industry with raw materials sourced from abattoirs dedicated to the production of meat for human consumption, and concluding with the production of manufactured consumer goods made of leather. Some of the sectors are highly industrialised, while others present a marked degree of craftsmanship and for yet others, the core business is trade and supporting services.

Strictly speaking, the leather industry refers to the tanning sector. **Leather is the intermediate product** of the industry, and this material represents the major input for most downstream sectors and confers their competitive advantages. EU leather is known to have the highest value added potential to the products where it is incorporated. The advantages of using leather are several: the most important are its ability to breathe, its flexibility and adaptability to **a high variety of applications**. Leather is produced on demand for each particular application such as footwear, clothing and gloving, leathergoods, furniture or car, yacht and airplane interiors. Tanners design the production process for conferring the specific aesthetic and performance characteristics required by the numerous end-use sectors. The present analysis (besides the tanning industry) is focused on the two traditional main destinations of leather: footwear and leather goods.

Europe has a **very long tradition** in the production of leather, footwear and leather goods. Consequently all these industries are present in the region and each of them also plays a relevant role on the international marketplace.

Today, under the above-mentioned considerations, the EU leather industries are composed of nearly **24.000 companies** and **400.000 employees**. The total yearly **turnover** is reported to be more than **31 billion Euros**, comprised of the following markets: 3.8% EU member States' sales in their domestic market, 60.7% intra-EU trade, 35.5% extra-EU exports. The EU consequently comes out as the most prominent market by far for European leather, but the extra-EU playground is also relevant, notably with the increasingly important development of new consumer markets in emerging economies and the relocation of many customers to lower cost countries.

Industria europeană de pielărie

Industria europeană de pielărie se compune dintr-o **serie de sectoare diferite**, începând cu pieţele de piei brute, care aprovizionează tăbăcăriile cu materii prime provenite de la abatoarele de producţie a cărnii pentru consum, şi finalizând producţia de bunuri de consum din piele. Unele dintre sectoare sunt puternic industrializate, altele presupun un grad ridicat de meşteşug, în timp ce pentru altele, afacerea de bază o reprezintă comerţul şi serviciile suport.

Într-un sens strict, industria de pielărie se referă la sectorul de tăbăcire a pieilor. **Pielea este produsul intermediar** al industriei, iar acest material reprezintă contribuţia substanţială pentru majoritatea sectoarelor din aval, oferindu-le avantaje competitive. Se cunoaşte că pielea europeană are cel mai mare potenţial de valoare adăugată la produsele în care este încorporată. Avantajele utilizării pielii sunt numeroase, cele mai importante fiind proprietăţile sale igienice, flexibilitatea şi adaptabilitatea la o **mare varietate de aplicaţii**. Pielea este fabricată la cerere pentru fiecare tip de aplicaţie, cum ar fi încălţăminte, haine şi mănuşi, marochinărie, tapiţerie mobilă sau pentru interioare auto, iahturi şi avioane. Tăbăcarii concep procesul de producţie pentru a conferi anumite caracteristici estetice şi de performanţă specifice cerute de numeroşii utilizatori finali. Această analiză se concentrează (pe lângă industria de tăbăcire) asupra a două destinaţii principale tradiţionale ale pielii: încălţămintea şi marochinăria.

Europa are o **tradiţie foarte îndelungată** în producţia de piele, încălţăminte şi marochinărie. În consecinţă, toate aceste industrii sunt prezente în zonă şi fiecare joacă un rol important pe piaţa internaţională.

Având în vedere consideraţiile menţionate, industria europeană de pielărie se compune astăzi din aproximativ **24.000 de companii** şi **400.000 de angajaţi**. **Cifra de afaceri** anuală totală depăşeşte **31 de miliarde de euro**, formată din următoarele pieţe: 3,8% vânzări ale statelor membre UE pe pieţele interne (naţionale); 60,7% comerţ intracomunitar (în interiorul UE); 35,5% exporturi în afara UE. În consecinţă, UE devine de departe cea mai importantă piaţă pentru pielea europeană, însă şi piaţa din afara UE este relevantă, în special odată cu dezvoltarea din ce în ce mai importantă a pieţelor pentru noi consumatori în economiile în curs de dezvoltare şi cu relocarea multor clienţi în ţări cu costuri reduse.

If we enlarge the view and consider also the other leather manufacturing segments (upholstered furniture, garments, car interiors, etc.) and the allied sectors (chemicals, machinery, etc.), the whole industry in the EU is estimated to be composed of more than 40.000 companies, employing over 500.000 people, with a total turnover of 50 billion Euro.

Dintr-o perspectivă mai largă şi luând în considerare şi celelalte segmente de producţie a pielii (tapiţerie mobilă, haine, interioare auto etc.), precum şi sectoarele conexe (substanţe chimice, utilaje etc.), întreaga industrie din UE se estimează a fi compusă din peste 40.000 companii, cu peste 500.000 de angajaţi şi cu o cifră de afaceri totală de 50 miliarde de euro.

Table 1: The European leather industry in 2011
Tabelul 1: Industria europeană de pielărie în 2011

Sector	Companies *Companii*	Employees *Angajaţi*	Turnover *Cifră de afaceri* (000 000 €)	Extra-EU Export *Exporturi în afara UE* (000 000 €)
Tanning *Pielărie (tăbăcării)*	1.783	34.504	7.750	2.307
Footwear *Încălţăminte*	11.692	274.296	13.905	4.700
Leather goods *Marochinărie*	10.710	83.464	9.541	4.066
TOTAL	24.185	392.264	31.196	11.073

Source: Eurostat, Entrepreneurial Association
Sursa: Eurostat, Asociaţii antreprenoriale

The roots of European tanning industry can be found in very ancient times. Pre-historic tanning activities have left little archeological remains apart of certain flaying tools, some products and certain references and ilustrative drawings. Quite a big well preserved tannery was discovered in the ruins of Pompei city (Italy), destroyed by the Vesuvio volcano more than two thousand years ago (August 24th 79 B.C.). Moreover, the importance of the industry has always been prominent for the European economy as, even at the beginning of the 20th century, the tanning sector still was the one of the biggest industries of the whole area. Even if its incidence at global level has been declining in recent decades due to the growth of the sector in some emerging economies, the European tanning sector is still the global leader both in terms of:

a) turnover, covering 26.7% on world total (after China, accounting for 29.5%);

b) overall quality level reached by the industry through product and process innovation, as referred to technology (through a constant research on the

Industria europeană de pielărie îşi are rădăcinile în vremuri foarte vechi. Există puţine rămăşiţe arheologice lăsate în urma activităţilor de tăbăcire preistorice în afara unor unelte pentru jupuire, câteva produse şi anumite referinţe şi desene ilustrative. S-a descoperit o tăbăcărie destul de mare printre ruinele oraşului Pompei (Italia), distrus de vulcanul Vezuviu acum mai bine de două mii de ani (24 august 79 î.Hr.). Mai mult decât atât, importanţa industriei a fost dintotdeauna semnificativă pentru economia europeană, întrucât, chiar şi la începutul secolului XX, sectorul de pielărie reprezenta una din cele mai mari industrii de pe continent. Chiar dacă ponderea sa la nivel global a scăzut recent din cauza creşterii sectorului în anumite economii emergente, sectorul european de pielărie rămâne liderul global în ceea ce priveşte:

a) cifra de afaceri, reprezentând 26,7% din totalul la nivel mondial (după China, care totalizează 29,5%);

b) nivelul de calitate generală atins de industrie prin inovare de produs şi proces; mai ales în ceea ce priveşte tehnologia (prin cercetare continuă privind

processing cycle and product performance modernization), environmental performance (chemicals, water, solid waste and air emissions consequent to the tanning process are all treated and recycled), social commitment (relationships with workers and social dialogue with related trade unions have led to improved education and training and a constant reduction of injuries), design and style innovation (a very big importance is given to the research, the creation and the development of new fashion trends). According to last annual data available (2011), at present the sector is composed by nearly 1.800 companies and 34.500 workers. As outlined in the following graph (Figure 1), the trend in the last decade, following the production volume results, has been on the decrease for both elements: -25% for the number of companies, -36% for employees.

ciclul de prelucrare şi performanţa produsului), angajamentul faţă de mediu (substanţele chimice, apa, deşeurile solide şi emisiile în aer rezultate în urma procesului de tăbăcire sunt tratate complet şi reciclate în proporţie de peste 90%), angajamentul social (relaţiile extraordinare cu forţa de muncă şi dialogul social de pionierat cu sindicatele au îmbunătăţit nivelurile de educaţie şi formare a resurselor umane şi au dus la o scădere constantă a prejudiciilor), inovarea în design şi stil (se acordă o importanţă foarte mare studiului, creării şi dezvoltării de tendinţe în modă). Conform ultimelor date anuale disponibile (2011), în prezent, sectorul se compune din aproximativ 1.800 companii şi 34.500 muncitori. După cum ilustrează următorul grafic (Figura 1), în ultimul deceniu, în urma rezultatelor volumului de producţie, tendinţa a fost de scădere: -25% pentru numărul de companii şi -36% pentru numărul de angajaţi.

Figure 1. The European Tanning Industry - Number of companies and employees
Source: Eurostat, Entrepreneurial Association
Figura 1. Industria europeană de pielărie (tăbăcării) - Numărul de companii şi de angajaţi
Sursa: Eurostat, Asociaţii antreprenoriale

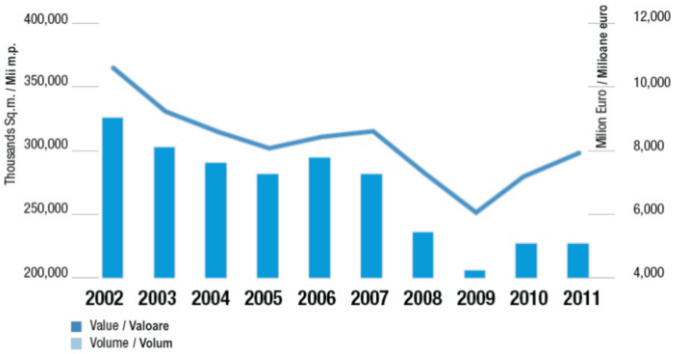


Figure 2. The European leather industry – Production of leather (volume and value)
Figura 2. Industria europeană de pielărie – Producţia de piele (volum şi valoare)

The tanning sector has traditionally been mainly composed by small and medium sized enterprises, but big companies have not been missing. At present, the average size of an EU tanning company is 18 person per enterprise and it is important to notice that in 2000 it was 24 with a continuous decline in the following years. This tendency seems to reveal that the resilience of the sector in the last decade can be illustrated by the topical sentence ”Small is Beautiful”. In other words, it

Sectorul este, în mod tradiţional, compus în principal din întreprinderi mici şi mijlocii, dar există şi companii mari. În momentul de faţă, mărimea medie a unei tăbăcării din UE este de 18 persoane per întreprindere şi este important de menţionat că în anul 2000, media a fost de 24 de persoane per tăbăcărie, scăzând continuu în următorii ani. Această tendinţă pare să dezvăluie faptul că rezilienţa sectorului în ultimul deceniu poate fi ilustrată prin zicala

appears that small and medium sized companies have been giving a better response to the big changes characterizing the world leather market in the first ten years of the new century. From this point of view, the European national industries present different characteristics, mostly depending on their productive specialization. The most important tanning sectors of Southern Europe (Italy, Spain, Portugal, France) are mainly composed by smaller undertakings. These countries are mostly specialized in the production of leather for fashion sectors, that often need a craftmanship approach that big companies are not able to provide. Conversely, the most important tanning sectors of Central and Northern Europe, focused on the upholstery destinations, present higher average dimensions of companies as economies of scale play a key role in these particular marketplaces.

In 2011, the total turnover of the EU tanning industry was 7.8 billion Euro, corresponding to a production of 224 millions sq.m. of finished leathers and about 44 thousands tons of sole leather (Figure 2).

Italy traditionally represents also the main tanning country in the European Union. Its share on total production is around 62% in terms of total EU tanning turnover and 60% in terms of volume. There has been just a little increase as compared to 2002, as in that year the country accounted for 60% in turnover and 57% in volume.

Spain ranks 2nd, covering 10/11% (in volume and value) but registering a fall during the last decade (when its incidence was 12/13%).

Austria, France, Germany and United Kingdom are actually around 3% to 6% on the EU total. There were no very big changes for them if compared to ten years ago although their product mix in terms of market destination may have changed. With the exceptions of Denmark, Luxembourg and Malta, all the others EU members still record the presence of tanners in their own territories.

The European leather production has always been very flexible, processing hides and skins from all the main animal origins and serving all the main client manufacturing utilizations.

The analysis of the production in terms of animal typology reveals that the main origin processed by the industry has always been hides of large bovines (71% on total), followed by sheepskins (14%), then goat skins

contemporană "Mai mic înseamnă mai frumos". Cu alte cuvinte, companiile mici şi mijlocii par să fi avut o reacţie mai bună la marile schimbări ce au caracterizat piaţa mondială de pielărie în primii zece ani ai noului mileniu. Din acest punct de vedere, industriile naţionale europene prezintă caracteristici diferite, depinzând, în mare măsură, de specializarea acestora. Cele mai importante sectoare de pielărie din Europa de Sud se compun în principal din întreprinderi mai mici. Aceste ţări sunt specializate în principal în producţia de piele pentru sectoarele de modă, care deseori necesită o abordare artizanală pe care companiile mai mari cu greu o pot oferi. În schimb, cele mai importante sectoare de pielărie din Europa Centrală şi de Nord s-au concentrat pe tapiţerie şi au companii cu mărimi medii mai mari, întrucât economiile lor joacă un rol important pe aceste pieţe.

În 2011, cifra de afaceri totală a industriei europene de pielărie a fost de 7,8 miliarde de euro, corespunzând unei producţii de 224 milioane de metri pătraţi de piei finite şi aproximativ 44 de mii de tone de piei talpă (Figura 2).

Italia reprezintă, în mod tradiţional, principala ţară din Uniunea Europeană la capitolul procesare piei - tăbăcării. Ponderea sa din producţia totală de piei UE este de aproximativ 62% pentru cifra de afaceri şi 60% pentru volum în 2011. A avut loc o mică creştere în comparaţie cu 2002, în acel an înregistrându-se 60% pentru cifra de afaceri şi 57% pentru volum.

Spania este pe locul 2, având 10/11% (în volum şi valoare) şi prezentând o scădere în ultimul deceniu (când ponderea sa era de 12/13%).

Austria, Franţa, Germania şi Regatul Unit deţin aproximativ 3% până la 6% din total. Nu au existat schimbări semnificative pentru acestea faţă de acum zece ani, deşi gama de produse (ca destinaţii de utilizare finală) este posibil să se fi modificat. Cu excepţia Danemarcei, Luxemburgului şi a Maltei, în toate celelalte state membre ale UE se înregistrează prezenţa tăbăcăriilor pe propriile teritorii.

Producţia europeană de piele a fost întotdeauna foarte flexibilă, prelucrând piei de orice origine animală şi deservind toate utilizările finale principale.

Analiza producţiei în ceea ce priveşte tipologia animală dezvăluie că industria a prelucrat întotdeauna cu precădere piei de bovine mari (71% din total), urmate de piei ovine (14%), piei caprine (8%) şi piei de

(8%) and calf skins (6%). The remaining animal raw materials processed (principally hides and skins from reptiles, pigs, deer…) cover a very small part of the industry (less than 1%) and can be considered as niches. This segmentation, that is strictly linked to the meat industry, has never shown very big modifications.

The principal destination use of leather, not only in Europe, has traditionally been the production of leather for uppers for the footwear sector. That is still the first manufacturing client of the EU leather industry (41% on total). In spite of the big fall suffered by the market destination in the furniture sector during the recent years, the second most important utilization of EU leather is for upholstery; divided into furniture (17%) and car interiors (13%). Leather goods covers 19%, while garments presently absorbs 8% (2% for the remaining niche segments).

As mentioned, the European tanning industry is a world leader in terms of quality, and quality means value. EU leather covers the top ranges of production in all the main specialisations and uses. In the fashion area, top ranges mainly mean the best design, style and creativity in the world; in the upholstered sectors (beside the mentioned innovation factors) they comprise the best reliability, standardisation and performance that can be found at a global level in top range passenger cars. These are key elements difficult to find on mass markets. Success for a European tanner is increasingly linked to his capacity to be efficient and innovative.

Characterisation of the Sample

The active cooperation of 7 national associations (Italy, Spain, France, Germany, UK, Sweden, Romania), has allowed collecting first hand data from a highly significant sample that represents 90.9% of EU companies, 76.6% of the workforce, 87.8% of the turnover.

Social and environmental indicators have been collected and elaborated by the associations at national level and aggregated at European level. The document provides a detailed description of the indicators and their relevance both from a social and an environmental point of view for the years 2010 and 2011.

All the social and environmental indicators and data presented in the paper have been obtained through the active cooperation of seven national

viţel (6%). Restul tipurilor de piei animale prelucrate (în principal reptile, porcine, căprioare…) reprezintă o foarte mică parte (mai puţin de 1%) şi pot fi considerate producţii de nişă. Această segmentare, strict legată de industria de carne, nu a avut niciodată variaţii semnificative.

Principala destinaţie de utilizare a pielii, nu numai în Europa, a fost, în mod tradiţional, producţia de feţe de încălţăminte pentru sectorul de încălţăminte. Acesta a rămas principalul client pentru pielea europeană (41% din total). În ciuda celei mai mari scăderi din punct de vedere al pieţei de destinaţie din ultimii ani, industria de tapiţerie mobilă/auto rămâne a doua utilizare ca importanţă; aceasta se împarte în mobilă (17%) şi interioare auto (13%). Marochinăria preia 19% din producţia europeană de piele, în timp ce îmbrăcămintea deţine în prezent doar 8% (lăsând 2% pentru segmentele de nişă rămase).

După cum s-a menţionat, industria europeană de pielărie este un lider mondial în ceea ce priveşte calitatea, iar calitatea înseamnă valoare. Pielea din UE acoperă intervalele de vârf de producţie din toate specializările şi utilizările principale. În aria modei, intervalele de vârf înseamnă cu precădere cel mai bun design, stil şi creativitate din lume; în sectoarele de tapiţerie (pe lângă factorii de inovare menţionaţi), acestea cuprind fiabilitate, standardizare şi performanţă maxime care pot fi găsite la nivel global în gama autoturismelor de vârf. Acestea sunt elemente cheie dificil de găsit pe pieţele cu producţie de masă. Pentru tăbăcarii europeni, succesul este corelat din ce în ce mai mult cu capacitatea lor de a fi eficienţi şi inovatori.

Caracterizarea eşantionului

Cooperarea activă a 7 asociaţii naţionale (Italia, Spania, Franţa, Germania, Regatul Unit, Suedia, România) a permis elaborarea de date care decurg dintr-un eşantion foarte semnificativ, reprezentând 90,9% din firmele europene, 76,6% din forţa de muncă şi 87,8% din cifra de afaceri.

Asociaţiile naţionale au obţinut şi elaborat indicatorii sociali şi de mediu, care au fost apoi agregaţi la nivel european. Articolul oferă o descriere detaliată a indicatorilor ce privesc atât performanţa socială, cât şi cea de mediu pentru anii 2010 şi 2011.

Toţi indicatorii sociali şi de mediu, precum şi datele prezentate în acest articol au fost obţinute prin cooperarea activă a şapte asociaţii naţionale, membre

leather trade association members of Cotance, representing the tanning industries of Italy, Spain, France, Germany, United Kingdom, Sweden and Romania.

The work of the associations mainly consisted of elaborating social and environmental data and indicators at national level, carrying out surveys and interviews with their affiliated companies, on the basis of a specific questionnaire structured according to the economic, social and environmental indicators agreed by the sector's EU Social Partners in their 2008 Framework Agreement (Standard for Social & Environmental Reporting in the European Leather Industry).

In this exercise the sample has been constructed with the main aim of not only being representative in terms of number of companies and workers, but also reflecting the main characteristics in terms of products, organisation of production and markets. Criteria used to define the sample structure also included aspects such as geographical distribution (i.e. organisation in tanning clusters), production per animal type and per end use market segment. Having regard to the countries and sectors that contributed their data to the present report, it can be said that the sample is representative and that it represents very well the variety of the European tanning industry, where Italy plays a major role, comprising 71% of the turnover of the sample, 80% of the companies and 68% of the workforce (Figures 3-5).

ale COTANCE, reprezentând industriile de pielărie din Italia, Spania, Franţa, Germania, Regatul Unit, Suedia şi România.

Activitatea asociaţiilor a constat în principal în elaborarea de date şi indicatori sociali şi de mediu la nivel naţional, efectuarea de studii şi interviuri cu companiile afiliate acestora, pe baza unui chestionar specific structurat în funcţie de indicatori economici, sociali şi de mediu conveniţi de către partenerii sociali din UE din acest sector în Acordul cadru din 2008 (Standard pentru raportarea socială şi de mediu în industria europeană de pielărie).

În acest exerciţiu, eşantionul a fost constituit cu scopul principal de a nu fi doar reprezentativ cu privire la numărul de întreprinderi şi lucrători, dar şi pentru a reflecta caracteristicile principale în ceea ce priveşte produsele, organizarea producţiei şi pieţele. Criteriile utilizate pentru a defini structura eşantionului au inclus, de asemenea, aspecte precum distribuţia geografică (organizarea în grupuri/clustere de tăbăcării), producţie per tip de animal şi per segmentul de piaţă al utilizării finale. Referitor la ţările şi sectoarele care au contribuit cu datele lor la raportul de faţă, se poate spune că eşantionul este reprezentativ şi că reprezintă foarte bine varietatea industriei europene de pielărie, în care Italia joacă un rol major, reprezentând 71% din cifra de afaceri a eşantionului, 80% din numărul de companii şi 68% din forţa de muncă (Figurile 3-5).

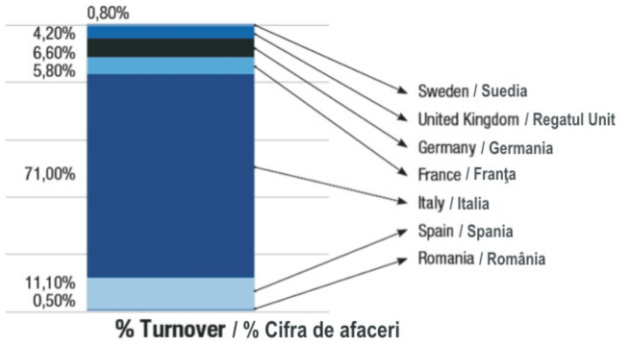


Figure 3. Sample structure:
Percentage on value of production
Figura 3. Structura eşantionului:
procent din valoarea producţiei

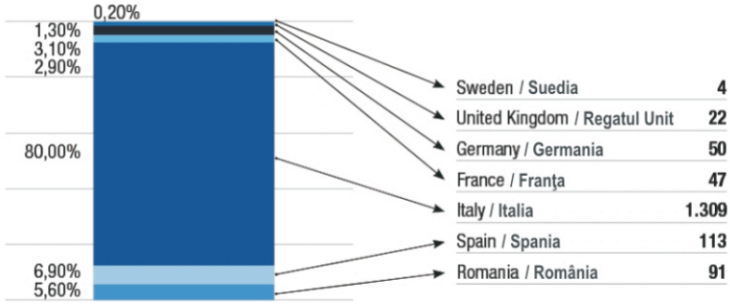


Figure 4. Sample structure:
Percentage on number of companies
Figura 4. Structura eşantionului:
procent din numărul de companii

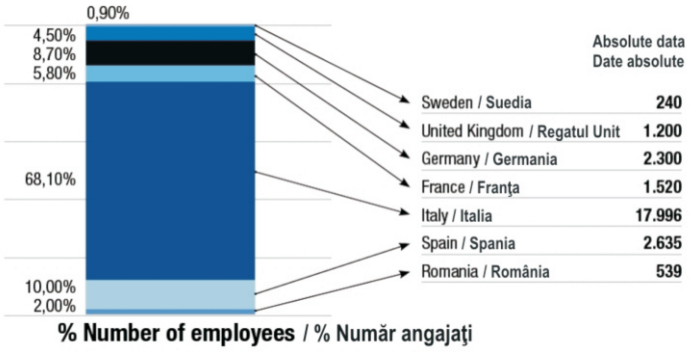


Figure 5. Sample structure:
Percentage on number of employees
Figura 5. Structura eşantionului:
procent din numărul de angajaţi

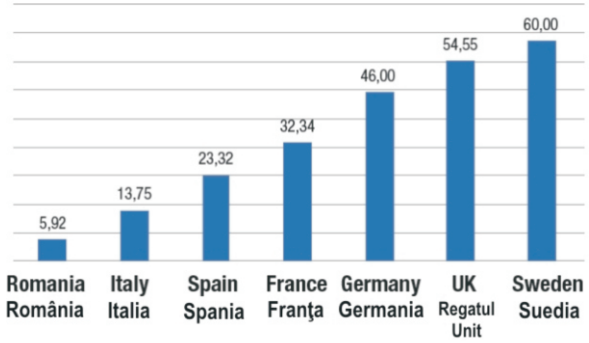


Figure 6. Sample characterisation:
Average company size
Figura 6. Caracterizarea eşantionului:
mărimea medie a companiilor

As shown in Figure 6, the sample mirrors the sector in one more of its particular characteristics: small company size. The European tanning sector is typically composed of small and medium sized enterprises; this is in some cases a competitive advantage for responding to the changes seen in the markets over time. The average size per country furthermore provides an indication of the market destination of the leathers produced: Italy, Spain and France are on average more specialised in fashion, where a smaller size ensures corporate flexibility. On the other hand, bigger average sizes are seen in central and northern European countries of the sample (United Kingdom, Germany, Sweden), where a more industrial approach has prevailed with the automotive sector as a major client. Production per animal type in the sample (Figure 7) reflects perfectly the characteristic distribution of European production, where adult bovines, calves, sheep and goats, compose the largest share of raw materials. A residual share of production is based on other animal types (such as pig skins, deerskins and noble furs), which constitute significant shares of production in certain countries. Again, mirroring the European reality, the end use market segment of leathers captured by the sample is predominantly footwear, followed by upholstery (furniture, car interiors & others) and leathergoods (Figure 8).

Aşa cum se arată în Figura 6, eşantionul reflectă una din caracteristicile specifice sectorului: companii de dimensiuni mici. Sectorul european de pielărie este de obicei compus din întreprinderi mici şi mijlocii; acesta este, în unele cazuri, un avantaj competitiv pentru a răspunde la schimbările observate pe pieţe de-a lungul timpului. Dimensiunea medie pe ţară oferă în plus o indicaţie a pieţei de destinaţie a pieilor produse: Italia, Spania şi Franţa sunt, în medie, mai specializate în modă, iar dimensiunea mai mică asigură flexibilitatea companiei. Pe de altă parte, se observă dimensiuni medii mai mari în ţări din Europa centrală şi de nord ale eşantionului (Marea Britanie, Germania, Suedia), unde a dominat o abordare industrială, iar în sectorul automobilelor este clientul majoritar. Producţia per tip de animal în cadrul eşantionului (Figura 7) reflectă perfect distribuţia caracteristică a producţiei europene, în care bovinele, viţeii, ovinele şi caprinele adulte reprezintă cea mai mare parte a materiilor prime. Restul producţiei se bazează pe alte tipuri de animale (cum ar fi piei de porc, căprioare şi blănuri nobile), care constituie ponderi semnificative ale producţiei în anumite ţări. Din nou, reflectând realitatea europeană, segmentul de piaţă al utilizării finale a pieilor luate în eşantion este în principal cel al încălţămintei, urmat de tapiţerie (mobilier, interioare auto şi altele) şi marochinărie (Figura 8).

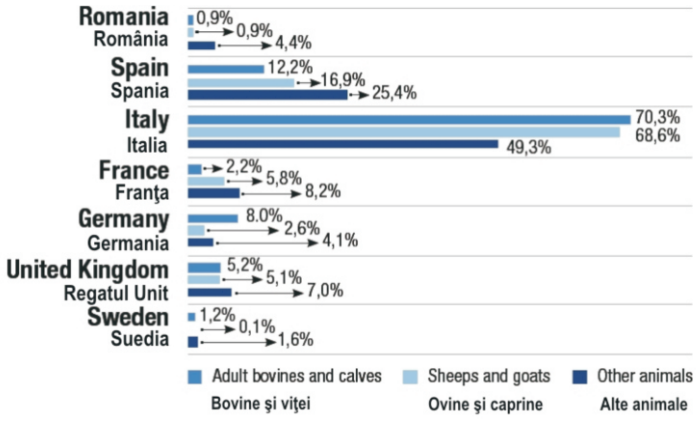


Figure 7. Sample characterisation: Production per animal tipology
Figura 7. Caracterizarea eşantionului: producţie per tipologie animal

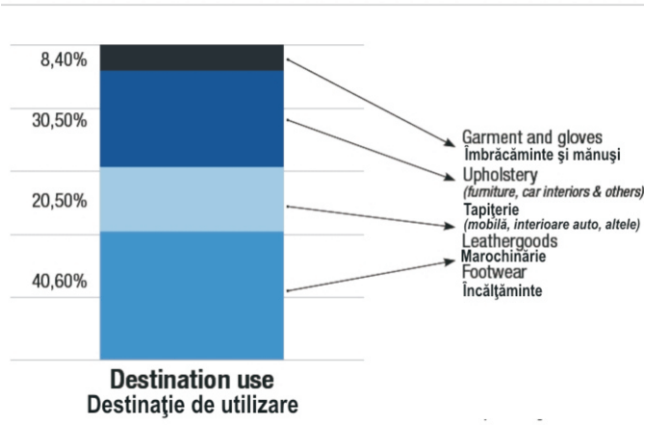


Figure 8. Sample characterisation: Production per destination use
Figura 8. Caracterizarea eşantionului: producţie per destinaţie de utilizare

SOCIAL INDICATORS

Human capital is essential for the European tanning industry. The combination of experience and youth, i.e. skilled workers and young applicants, represents the key asset on which the competitiveness of the sector is based.

Tanneries in Europe are increasingly committed to the ethical and social aspects of their business. They understand this development as a means of enhancing and strengthening the relationship with their stakeholders; workers, customers, suppliers, bankers, public authorities, civil society and territories.

The present chapter of the report provides a picture of the social dimension of the European tanning sector, on the basis of a selection of indicators: Job categories, Contractual types, Age brackets, Education, Seniority, Territorial origin, Gender equality, Membership in Trade unions, Accidents and Employee benefits, such as arrangements for sickness leave.

The situation that emerges from the analysis of the information collected shows a sector that is firmly rooted in the territory and deeply committed - in collaboration with partners and public authorities to combining industrial growth with the continuous improvement of working conditions, the generation of wealth in the territory and the enhancement of the quality of life in local communities. The social situation within the tanneries is characterised, above all, by the

INDICATORI SOCIALI

Capitalul uman este esenţial pentru industria europeană de pielărie. Combinaţia de experienţă şi tinereţe, adică muncitori calificaţi şi solicitanţi tineri, reprezintă atuul-cheie pe care se bazează competitivitatea sectorului.

Tăbăcarii din Europa sunt din ce în ce mai angajaţi în aspectele etice şi sociale ale activităţii lor. Ei înţeleg această dezvoltare ca pe un mijloc de a îmbunătăţi şi consolida relaţiile lor cu părţile interesate: lucrătorii, clienţii, furnizorii, bancherii, autorităţile publice, societatea civilă şi teritorială.

Prezentul capitol al raportului oferă o imagine a dimensiunii sociale a sectorului european de pielărie, pe baza unei selecţii de indicatori: categorii de locuri de muncă, tipuri de contracte, grupe de vârstă, educaţie, vechime, origine teritorială, egalitatea de gen, calitatea de membru în sindicate, accidente şi beneficii pentru angajaţi, cum ar fi aranjamentele pentru concediul medical.

Situaţia care reiese din analiza informaţiilor colectate arată un sector care este ferm înrădăcinat în teritoriu şi profund angajat - în colaborarea cu partenerii şi autorităţile publice pentru a combina creşterea industrială cu îmbunătăţirea continuă a condiţiilor de muncă, generarea de bogăţie în teritoriu şi îmbunătăţirea calităţii vieţii în comunităţile locale. Situaţia socială în cadrul tăbăcăriilor se caracterizează, mai presus de toate, printr-o cooperare fructuoasă

fruitful cooperation between the social partners. Apart from the institutional role that the representative bodies of the social dialogue play during collective negotiations, both sides of the European tanning sector also provide the example of how a close cooperation contributes to reinforcing Europe's leather industry against global competition, and to promoting the social values linked to European leather on global markets.

The structure of the workforce in tanneries sees the predominance of professional profiles with technical and production oriented skills (79% of the workforce).

As illustrated in Figure 9, low specialisation production workers prevail in the shop floor (over 66% in 2010 and 2011), while highly skilled personnel tend to be higher in other departments or services. Indeed, Research and Development related jobs are increasing their importance both in the area of process technologies and fashion, design and style.

The low incidence of managerial jobs is mainly due to the predominance of small and medium sized enterprises (often family businesses), where practical decision-making responsibilities are usually delegated to personnel with proven experience but in a middle management position.

As shown in Figure 10, more than 87% of the workforce of European tanneries are employed with a permanent e contract. Different forms of fixed-term employment contracts make up the balance.

In 2010 and 2011 the distribution of job categories saw a prevalence of blue collars with low and high specialisations .

In both years surveyed, the vast majority of contractual types is represented by permanent employment contracts.

între partenerii sociali. În afară de rolul instituţional pe care îl joacă organele reprezentative ale dialogului social în cadrul negocierilor colective, ambele părţi ale sectorului european de pielărie oferă, de asemenea, exemplul modului în care o cooperare strânsă contribuie la consolidarea industriei europene faţă de concurenţa la nivel mondial, precum şi la promovarea valorilor sociale legate de pielea europeană pe pieţele mondiale.

În structura forţei de muncă din tăbăcării predomină profilurile profesionale cu competenţe orientate spre tehnică şi producţie (79% din forţa de muncă).

Aşa cum este ilustrat în Figura 9, muncitorii cu nivel scăzut de specializare predomină în secţia de producţie (peste 66% în 2010 şi 2011), în timp ce personalul cu calificare înaltă tinde să fie mai mare în alte departamente sau servicii. Într-adevăr, importanţa locurilor de muncă în cercetare şi dezvoltare este în creştere, atât în domeniul tehnologiilor de proces, cât şi în design, modă şi stil.

Incidenţa scăzută a posturilor de conducere se datorează în principal predominanţei întreprinderilor mici şi mijlocii (de multe ori întreprinderi familiale), unde responsabilităţile practice de luare a deciziilor sunt de obicei delegate personalului cu experienţă dovedită, dar într-o poziţie de conducere intermediară.

Aşa cum arată Figura 10, mai mult de 87% din personalul din tăbăcăriile europene este angajat cu contract de muncă permanent. Echilibrul este păstrat de diferite forme de contracte de muncă pe durată determinată.

În 2010 şi 2011, în distribuţia categoriilor de locuri de muncă a predominat cea a muncitorilor cu nivel scăzut sau ridicat de specializare.

În ambii ani studiaţi, marea majoritate a tipurilor de contracte o reprezintă contractele de muncă permanente.

Figure 9. Job categories 2010-2011 (%)
Figura 9. Categorii de locuri de muncă 2010-2011 (%)

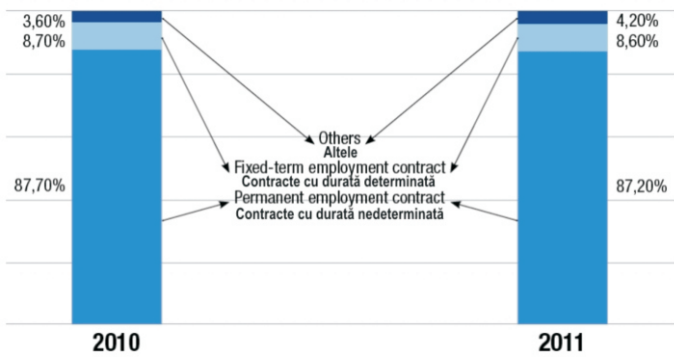


Figure 10. Contractual types 2010-2011 (%)
Figura 10. Tipuri de contracte 2010-2011 (%)

Figure 11 shows a quite consistent distribution. Workers under 35 years of age represent almost 30% of the total in 2011. The age bracket of those employees aged between 35 and 55 displays the largest incidence in both years under consideration. Studies carried out at EU level show that one of the most relevant issues for Europe's tanneries is the low appeal of the sector among young people. Many initiatives involving schools and teachers are in place for reversing this trend. National associations and trade unions are generally their promoters, but results show that a more comprehensive effort at European level is necessary to renew the sector's workforce on a sustainable basis.

Figure 12 illustrates the results of the survey in terms of Seniority. More than 50% of the workforce has been employed in the tanning sector for less than 10 years, while a significant share of the total remain in tannery jobs for a large portion of their working life.

Figura 11 arată o distribuţie destul de uniformă. Muncitorii sub 35 de ani reprezintă aproape 30% din total în 2011. Categoria angajaţilor cu vârste cuprinse între 35 şi 55 de ani prezintă cea mai mare incidenţă în ambii ani luaţi în considerare. Studiile efectuate la nivelul UE arată că una dintre problemele cele mai relevante pentru tăbăcarii din Europa este interesul scăzut al tinerilor faţă de sector. Multe iniţiative care implică şcolile şi profesorii sunt în vigoare pentru inversarea acestei tendinţe. Promotorii sunt, în general, asociaţiile naţionale şi sindicatele, dar rezultatele arată că este necesar un efort mai mare, concentrat la nivel european pentru a reînnoi forţa de muncă în acest sector pe baze durabile.

Figura 12 ilustrează rezultatele sondajului în ceea ce priveşte vechimea. Mai mult de 50% din forţa de muncă a fost angajată în sectorul de pielărie de mai puţin de 10 ani, în timp ce o parte semnificativă din total lucrează în tăbăcărie în cea mare parte a vieţii.

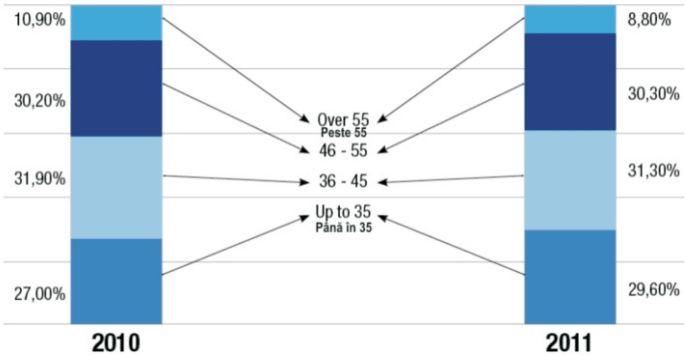


Figure 11. Age brackets 2010-2011 (%)
Figura 11. Categorii de vârstă 2010-2011 (%)

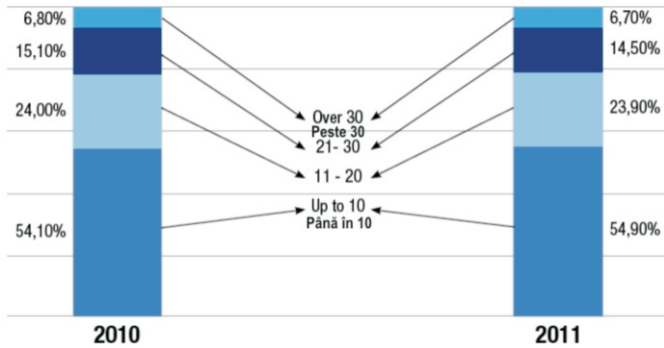


Figure 12. Seniority categories 2010-2011 (%)
Figura 12. Categorii de vechime 2010-2011 (%)

The job distribution depicted in Figure 9 mirrors the analysis of the educational level, shown in Figure 13. ISCED levels 1 and 2, corresponding respectively to Primary education or first stage of basic education and to Lower secondary or second stage of basic education, represent the same share of the total (almost 70%) as the low specialisation production workers employed in tanneries (66.2% in 2011).

Distribuţia locurilor de muncă reprezentate în Figura 9 reflectă analiza nivelului educaţional, indicat în Figura 13. Nivelurile ISCED 1 şi 2, care corespund învăţământului primar sau primei trepte a educaţiei de bază şi celui gimnazial sau celei de a doua treaptă a educaţiei de bază, reprezintă aceeaşi pondere din total (aproape 70%) cu cea a muncitorilor cu nivel scăzut de specializare angajaţi în tăbăcării (66,2% în 2011).

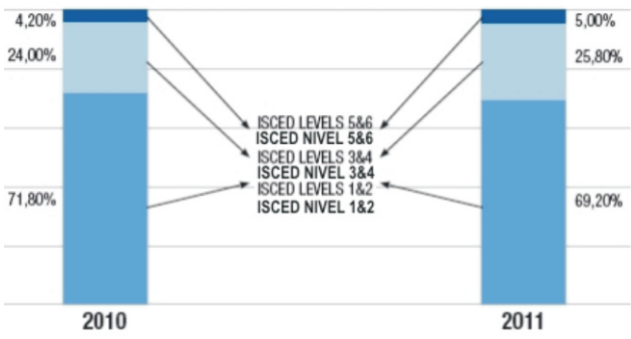


Figure 13. Education 2010-2011 (%)
Figura 13. Educaţie 2010-2011 (%)

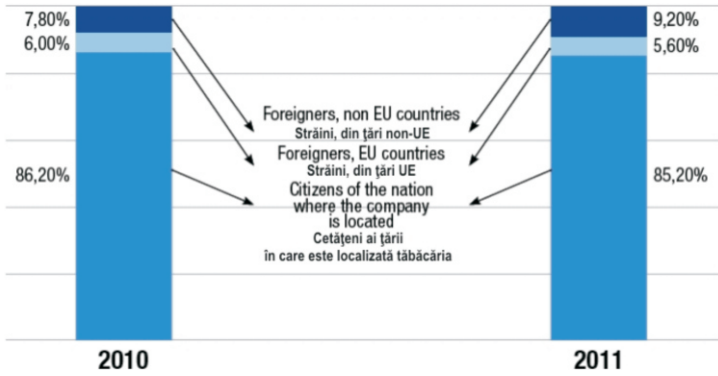


Figure 14. Territorial origin 2010-2011 (%)
Figura 14. Origine teritorială 2010-2011 (%)

The tanning sector is traditionally closely and firmly rooted in its territory. Figure 14 shows that a very large share of the workers in European tanneries comes from the same country of the tannery they work for. In some cases, hiring is performed predominantly in the very area (city or province) where the tanneries are based. Immigration and integration of foreign workers is nevertheless a noticeable feature. Another significant share of workers (9.2% in 2011) comes from foreign non-European countries. This exemplifies the positive interaction of Europe's tanneries with their local communities where leather often represents the main employment opportunity that also contributes to the integration of immigrants at local and regional level.

Sectorul de pielărie este în mod tradiţional foarte bine înrădăcinat în teritoriul său. Figura 14 arată că o pondere foarte mare a muncitorilor din tăbăcăriile europene provin din aceeaşi ţară în care se află tăbăcăria în care lucrează. În unele cazuri, angajarea se face în principal chiar în zona în care se situează tăbăcăriile (oraş sau provincie). Imigraţia şi integrarea muncitorilor străini este totuşi o caracteristică vizibilă. O altă pondere importantă a muncitorilor (9,2% în 2011) vine din ţări străine non-europene. Aceasta exemplifică interacţiunea pozitivă a tăbăcăriilor din Europa cu comunităţile lor locale în care domeniul pielăriei reprezintă adesea principala posibilitate de ocupare a forţei de muncă, care contribuie şi la integrarea imigranţilor la nivel local şi regional.

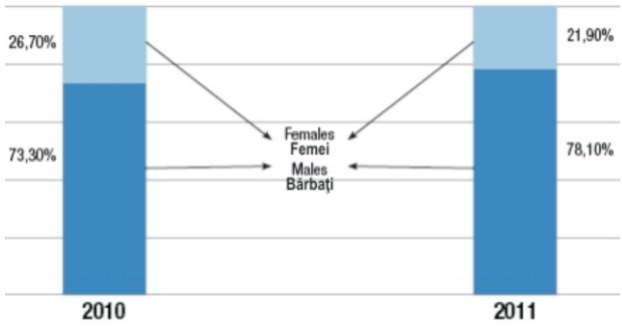


Figure 15. Gender distribution 2010-2011 (%)
Figura 15. Distribuţia în funcţie de gen 2010-2011 (%)

As shown in Figure 15, the gender distribution in the sector is somehow mirroring the picture of job distribution, with similar percentages of low specialisation production workers and males. This predominance of male employment at the shop floor is more frequent in tanneries processing whole bovine

Aşa cum arată Figura 15, distribuţia în funcţie de gen în sector reflectă cumva distribuţia locurilor de muncă, muncitorii cu nivel scăzut de specializare şi bărbaţii având procente similare. Predominanţa bărbaţilor în secţia de producţie se întâlneşte mai mult în tăbăcăriile care prelucrează piei bovine întregi, a căror

hides where the loads handled usually call for a certain physical strength. Indeed, it is not unusual to find women working in production in tanneries processing small skins. Female jobs are, however, quite equally distributed in production and in other office based processes. Female jobs, even if inferior in number, are equally distributed in production and in administration.

Accidents

Workplace risk prevention is high on the sector's agenda where the handling of loads, the use of heavy machinery and specialty chemicals could be the source of severe injuries.

In Europe tanning is not an accident-intensive industrial activity. At least this is what the survey results suggest for the period under review. Accidents have been analysed taking into consideration three indicators: (1) Relative frequency: total number of accidents*1000/number of workers; (2) Seriousness ratio: days lost/number of workers; (3) Average duration: number of days absent from work/number of accidents.

Data referred to 2011 and only to the Italian situation (in any case highly representative). Figures are as follows: (i) Relative frequency: 3.35; (ii) Seriousness ratio: 0.93; (iii) Average duration: 27.63.

These figures are low in comparison with other industrial sectors. Italy moreover records a long period without fatal accidents in the tanning sector.

A Productive Social Dialogue

The Social Partners of the European Leather industry, COTANCE and IndustriAll (former ETUF:TCL), have developed a fruitful Social Dialogue since the 1990s.

Within the EU Sector Social Dialogue Committee Leather/Tanning, they adopted a joint declaration in 1999 on training requirements in the context of the modernisation of work organisation, improving the image of the sector and establishing a unit to monitor industrial change.

In 2000, they drew up a Code of good Conduct concerning fundamental rights at work; this was their first Framework Agreement. They drafted joint contributions for the Lisbon (2001), Barcelona (2002) and Brussels (2004) Summits on the challenges and opportunities of the sector. They organised a workshop on training themes in Turin, Italy in 2002 and a seminar

prelucrare necesită, de obicei, o anumită rezistenţă fizică. Femeile angajate în producţie se ocupă, de regulă, de prelucrarea pieilor mici. Locurile de muncă pentru femei sunt, totuşi, distribuite în mod egal în producţie şi în alte activităţi ce ţin de munca de birou. Chiar dacă sunt mai mici ca număr, locurile de muncă pentru femei sunt distribuite egal în producţie şi administraţie.

Accidente

Prevenirea riscurilor la locul de muncă este o prioritate a sectorului în care manipularea încărcăturilor, operarea utilajelor grele şi utilizarea substanţelor chimice speciale pot fi o sursă de leziuni grave.

În Europa, tăbăcirea pieilor nu este o activitate industrială care să predispună la accidente. Cel puţin aceasta sugerează rezultatele studiului pentru perioada analizată. Accidentele au fost analizate luând în considerare trei indicatori: (1) Frecvenţa relativă: număr total de accidente*1000/număr de muncitori; (2) Indice de gravitate: zile pierdute/ număr de muncitori; (3) Durata medie: număr de zile de absenţă de la muncă /număr de accidente.

Datele se referă la anul 2011 şi doar la situaţia din Italia (care este foarte reprezentativă). Cifrele sunt următoarele: (i) Frecvenţa relativă: 3,35; (ii) Indice de gravitate: 0,93; (iii) Durata medie: 27,63.

Aceste cifre sunt mici în comparaţie cu alte sectoare industriale. Mai mult, în Italia se înregistrează o perioadă lungă fără accidente fatale în sectorul de prelucrare piei.

Un dialog social productiv

Partenerii sociali din industria europeană de pielărie, COTANCE şi IndustriAll (fostul ETUF: TCL), au dezvoltat un dialog social fructuos încă din anii 1990.

În cadrul Comitetului de Dialog Social pentru Sectorul de Pielărie/Tăbăcării din UE, în anul 1999 au adoptat o declaraţie comună privind cerinţele de formare profesională în contextul modernizării organizării muncii, îmbunătăţirii imaginii sectorului şi instituirii unei unităţi pentru a monitoriza schimbările industriale.

În anul 2000, au elaborat un Cod de Conduită în ceea ce priveşte drepturile fundamentale la locul de muncă; acesta a fost primul lor acord-cadru. Au elaborat contribuţii comune pentru Summit-urile de la Lisabona (2001), Barcelona (2002) şi Bruxelles (2004) privind provocările şi oportunităţile sectorului. Au organizat un atelier de lucru pe teme de formare în

on the modernisation of work organisation (Spain, 2002).

In the context of enlargement, they organised three Economic and Social Forums with EU candidate countries (Hungary (2001), Romania (2002), Poland (2004)). The Social Partners have undertaken in 2003/2004 a joint project with SAI (Social Accountability International) on training on Core Labour Standards in support of the implementation of their Code of Conduct.

In 2005, the social partners of the tanning and those of the textile sectors launched a joint Capacity Building project for the Social Partners from the new member States and EU accession candidate countries.

As a follow-up of their 2000 Code of Conduct, they developed a new Framework Agreement in 2008 focussing on an innovative Standard for Social & Environmental Reporting in Europe's leather industry empowering even the sector's SMEs to adopt CSR communication practices.

A number of other joint projects regarding highly relevant sector issues such as developing in 2011 an On-line Risk Assessment Tool for the sector's SMEs (http://client.oiraproject.eu) or addressing Transparency and Traceability of the supply chain (2012) complete the range of activities of the Social Partners of the European Leather Industry.

Training Activities

Human resources being so crucial for the sector's competitiveness, all European tanneries understand the importance of training their workforce. For competing in the international market on quality, product consistency and performance, fashion and service to customers, skilled personnel are essential, notably in high-cost economies such as Europe. The combination of experience and youth, i.e. skilled workers and young applicants, represents the key asset on which the competitiveness of the sector is based. This can be enhanced at sector level by developing continuing vocational training and life-long learning.

Despite a long tradition and the international reputation of Europe's tanning schools and dedicated university departments and chairs, leather specific education and training in Europe is in distress. Critical mass for filling classrooms, geographical dispersion of tanneries and language barriers are some of the obstacles facing an effective

Torino, Italia, în 2002 şi un seminar privind modernizarea organizării muncii (Spania, 2002).

În contextul extinderii, au organizat trei forumuri economice şi sociale cu ţările candidate la UE (Ungaria (2001), România (2002), Polonia (2004)). Partenerii sociali s-au angajat în 2003/2004 într-un proiect comun cu SAI (Social Accountability International) pentru formarea privind standardele fundamentale în domeniul muncii în sprijinul punerii în aplicare a Codului de Conduită.

În anul 2005, partenerii sociali ai sectoarelor de pielărie şi textile au lansat un proiect comun de dezvoltare a capacităţilor pentru partenerii sociali din noile state membre şi ţările candidate pentru aderare la UE.

Ca activitate ulterioară a Codului lor de Conduită din 2000, au dezvoltat un nou acord-cadru în 2008, concentrându-se asupra unui Standard inovator pentru Raportarea Socială şi de Mediu în industria europeană de pielărie dând şi IMM-urilor din sector posibilitatea de a adopta practici de comunicare CSR (Responsabilitate Socială Corporatistă).

Un număr de alte proiecte comune cu privire la aspecte extrem de relevante pentru sector, cum ar fi dezvoltarea, în 2011, a unui Instrument on-line de evaluare a riscurilor pentru IMM-urile din sector (http://client.oiraproject.eu) sau abordarea Transparenţei şi Trasabilităţii lanţului de aprovizionare (2012) completează gama de activităţi ale partenerilor sociali din industria europeană de pielărie.

Activităţi de formare

Resursele umane fiind esenţiale pentru competitivitatea sectorului, toate tăbăcăriile europene înţeleg importanţa formării forţei lor de muncă. Pentru a concura pe piaţa internaţională în privinţa calităţii, continuitatea şi performanţa produsului, modă şi serviciile pentru clienţi, personalul calificat este esenţial, în special în economiile cu cost ridicat, cum este Europa. Combinaţia de experienţă şi tinereţe, adică muncitori calificaţi şi tineri angajaţi, reprezintă atuul-cheie pe care se bazează competitivitatea sectorului. Acest lucru poate fi îmbunătăţit la nivel de sector prin dezvoltarea formării profesionale continue şi învăţarea pe tot parcursul vieţii.

În ciuda unei tradiţii îndelungate şi reputaţiei internaţionale a şcolilor europene de pielărie, a departamentelor şi catedrelor universitare specializate, educaţia şi formarea profesională specifică domeniului pielăriei din Europa sunt în pericol. O masă critică de cursanţi, răspândirea geografică a tăbăcăriilor şi barierele lingvistice sunt doar câteva dintre obstacolele

reorganisation of professional training in the European leather sector.

Continuing Vocational Training and life-long learning are promising instruments. Skills can be transferred or up-graded in the tanneries themselves with courses adapted to the specific job and coaching or learning at the trainee's own speed.

Training may be prescribed by law or by national labour agreements (e.g. regarding health and safety at work).

Over the last two years, tanneries across Europe have organised in-house and external training courses on: Leather technology; Fashion and trends; Environmental management systems; Health and safety at the workplace; Risk assessment; Factory wide Environmental briefings on actions, costs etc.

The Social Partners of the European Tanning industry, COTANCE and IndustriAll-European Trade Union, have been addressing the strategic issue of education and training in the leather sector in their Social Dialogue since the 1990s. Their efforts have led to the recent foundation of a EUROPEAN SECTOR SKILLS COUNCIL ON EMPLOYMENT AND TRAINING from where they steer the restructuring process (europeanskillscouncil.t-c-l.eu).

care trebuie înlăturate printr-o reorganizare eficientă a formării profesionale în sectorul european de pielărie.

Formarea profesională continuă şi învăţarea pe tot parcursul vieţii sunt instrumente promiţătoare. Competenţele pot fi transferate sau perfecţionate chiar în tăbăcării prin cursuri adaptate la posturile specifice şi prin asistenţă sau învăţare în ritmul cursantului.

Formarea poate fi prescrisă prin lege sau prin acorduri naţionale de muncă (de exemplu, privind sănătatea şi siguranţa la locul de muncă).

În ultimii doi ani, tăbăcăriile din Europa au organizat, la sediul propriu sau în afara acestuia, cursuri de instruire privind: Tehnologia pielii; Modă şi tendinţe; Sisteme de management de mediu; Sănătatea şi siguranţa la locul de muncă; Evaluarea riscurilor; Informări de mediu la nivel de fabrică cu privire la acţiuni, costuri etc.

Partenerii sociali din industria europeană de pielărie, COTANCE şi Federaţia Sindicală Europeană IndustriAll, au abordat problema strategică a educaţiei şi formării în sectorul pielăriei în cadrul dialogului social încă din anii 1990. Eforturile lor au dus la fondarea recentă a unui CONSILIU SECTORIAL EUROPEAN AL COMPETENŢELOR PRIVIND LOCURILE DE MUNCĂ ŞI FORMAREA prin intermediul căruia coordonează procesul de restructurare (europeanskillscouncil.t-c-l.eu).

ENVIRONMENTAL INDICATORS

Environmental sustainability of leather production is essentially based on three pillars: raw materials processed, process efficiency, pollution prevention and control.

With regard to raw materials, 99% of the hides and skins processed by European tanneries derive from animals that have been raised primarily for other economic purposes (wool, milk and/or meat production). Raw hides and skins are therefore “renewable by-products” that are recovered and transformed, through a complex sequence of chemical and mechanical operations, into a high value added intermediate material for a number of strategic industries. In this context, finished leather represents a natural and renewable alternative to oil based products that are used for the same purposes.

The present section of the report focuses on the description of a set of reference indicators summarising the environmental performance of European tanneries. Achievements in this area by the sector are the result of investments in both process technologies (improvement

INDICATORI DE MEDIU

Sustenabilitatea ecologică a producţiei de piele se bazează în mod esenţial pe trei factori: materiile prime prelucrate, eficienţa procesului, prevenirea şi controlul poluării.

Cu privire la materiile prime, 99% din pieile brute prelucrate de tăbăcăriile europene provin de la animale care au fost crescute în principal în alte scopuri economice (lână, lapte şi/sau producţie de carne). Prin urmare, pieile brute sunt “produse secundare regenerabile” care sunt recuperate şi transformate, printr-o secvenţă complexă de operaţii chimice şi mecanice, într-un material intermediar cu valoare adăugată mare pentru o serie de industrii strategice. În acest context, pielea finită reprezintă o alternativă naturală şi regenerabilă pentru produsele pe bază de petrol care sunt utilizate în aceleaşi scopuri.

Această secţiune a raportului se concentrează pe descrierea unui set de indicatori de referinţă care rezumă performanţa de mediu a tăbăcăriilor europene. Realizările sectorului în acest domeniu reprezintă atât rezultatele investiţiilor în tehnologiile de proces

through process efficiency and process innovation) and in End-of-Pipe technologies (improvement through treatment of outflows, such as wastewater).

The definition of environmental expenditure adopted in the present report corresponds to the one proposed by Eurostat: "any expense incurred to implement an action whose main (direct or indirect) objective is to manage and protect the environment, that is an action deliberately and principally aimed at preventing, reducing or removing the environmental degradation caused by any production and consumption activities".

(îmbunătăţire prin eficienţa şi inovarea procesului) cât şi în tehnologiile de depoluare (îmbunătăţire prin tratarea ieşirilor, cum ar fi apele reziduale).

Definiţia cheltuielilor de mediu adoptată în prezentul raport corespunde cu cea propusă de către Eurostat: "orice cheltuială suportată pentru punerea în aplicare a unei acţiuni al cărei obiectiv principal (direct sau indirect) este de a gestiona şi de a proteja mediul înconjurător, acţiune care vizează în mod deliberat şi în principal prevenirea, reducerea sau eliminarea degradării mediului cauzate de orice activitate de producţie şi de consum".

Consumption of Chemicals

Chemical auxiliaries are used in numerous processes of leather manufacturing. The interaction between chemicals and the dermis (hide or skin substrate) is needed to eliminate non-required substances and to modify the structure and mobility of the collagen fibres, in order to provide the final leather with the required physical characteristics, including its final appearance. Chemicals in tanneries are normally used either in an aqueous medium or sprayed onto the leather surface. Chemical product research and process development have been constantly evolving towards substitution of dangerous chemicals, reducing exposure at the workplace and improved occupational health and safety, process efficiency, higher exhaustion of processing baths and reduction of releases of spent chemicals into the natural environment.

Consumul de substanţe chimice

Auxiliarii chimici sunt utilizaţi în numeroase procese de fabricare a pielii. Interacţiunea dintre substanţele chimice şi dermă (substratul pielii) este necesară pentru a elimina substanţele inutile şi pentru a modifica structura şi mobilitatea fibrelor de colagen, în scopul de a conferi pielii finite caracteristicile fizice necesare, inclusiv aspectul său final. Substanţele chimice sunt utilizate în mod normal în tăbăcării fie într-un mediu apos (în flotă), fie prin pulverizare pe suprafaţa pielii. Cercetarea produselor chimice şi dezvoltarea proceselor au evoluat continuu spre substituirea chimicalelor periculoase, reducerea expunerii la locul de muncă şi îmbunătăţirea sănătăţii şi securităţii ocupaţionale, eficientizarea proceselor, epuizarea mai mare a flotelor de prelucrare şi reducerea emisiilor de substanţe chimice reziduale în mediul natural.

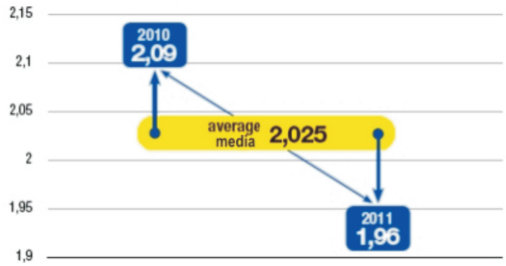


Figure 16. Chemicals consumption (kg/m^2)
Figura 16. Consum de substanţe chimice (kg/m^2)

Data collected by national associations show an average value of 2.02 kg of chemicals per m^2 of finished leather over the 2010-2011 period. Reduction of the intensity of process chemicals, as well as an increase of eco-compatibility of auxiliaries are achieved through continuous experimentation and through the co-operation of tannery technicians with chemicals and machinery suppliers.

Datele colectate de către asociaţiile naţionale indică un consum mediu de 2,02 kg de produse chimice pe m^2 de piele finită în perioada 2010-2011. Reducerea impactului chimicalelor de proces, precum şi creşterea eco-compatibilităţii auxiliarilor sunt realizate prin experimentare continuă şi prin cooperarea tehnicienilor din tăbăcării cu furnizorii de substanţe chimice şi utilaje.

So, the chemical consumption per product unit decreased 6.2% between 2010 and 2011.

Energy Consumption

Electricity is mostly used in tanneries to operate machinery and vessels, to produce compressed air and for lighting. Thermal energy is needed for drying leather in different process phases, to heat water to temperatures needed for chemical processes, and to control the temperature of the working environment. Significant factors influencing energy consumption in a tannery are the type of raw materials entering the tannery and the energy intensity of the different process phases carried out.

To calculate the overall consumption per product unit, data have been expressed in Tonnes of Oil Equivalent per 1,000 square metre of leather produced (TOE/1,000 m^2). The amalgamation of data provided by national associations gave an average value of 2.0 TOE/1,000 m^2 for the 2010 – 2011 period (Figure 17). Reducing energy consumption in tanneries mainly implies installing highly energy-efficient machinery and developing energy-saving processes. Analysing the breakdown of energy consumption (Figure 18), electricity is close to 50% of total energy used, in both 2010 and in 2011. Thermal energy comes mainly from the combustion of natural gas (methane) and/or other fossil fuels (fuel oil, LP gas, others). An increasing number of tanneries are investing in renewable energy resources.

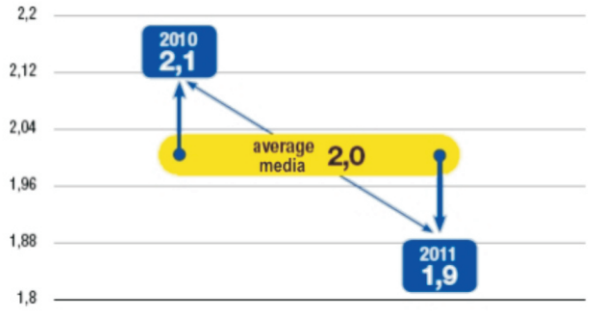


Figure 17. Energy consumption per product unit 2010-2011 (TOE/1000 m^2)
Figura 17. Consum de energie pe unitate de produs 2010-2011 (TEP/1000 m^2)

COTANCE, together with other 15 European partners, is implementing a project named **IND – ECO**

Aşadar, consumul de substanţe chimice pe unitate de produs a scăzut cu 6,2% între 2010 şi 2011.

Consumul de energie

Electricitatea se utilizează în tăbăcării pentru a putea opera utilajele şi echipamentele, pentru a produce aer comprimat şi pentru iluminare. Energia termică este necesară pentru uscarea pielii în diferite faze ale procesului tehnologic, pentru a încălzi apa la temperaturile necesare pentru procesele chimice şi pentru a controla temperatura mediului de lucru. Factorii semnificativi care influenţează consumul de energie într-o tăbăcărie sunt tipul de materii prime care intră în tăbăcărie şi intensitatea energiei utilizate în diferitele faze ale procesului.

Pentru a calcula consumul total pe unitate de produs, datele s-au transpus în Tone Echivalent Petrol pe 1000 metri pătraţi de piele produsă (TEP/1000 m^2). Combinarea datelor furnizate de asociaţiile naţionale a dat o valoare medie de 2,0 TEP/1000 m^2 pentru perioada 2010-2011 (Figura 17). Reducerea consumului de energie în tăbăcării presupune în principal instalarea unor maşini extrem de eficiente energetic şi dezvoltarea unor procese care economisesc energie. Analizând consumul energetic defalcat pe surse (Figura 18), se constată că electricitatea reprezintă aproape 50% din energia totală utilizată în 2010 şi 2011. Energia termică provine în principal din arderea gazului natural (metan) şi/sau a altor combustibili fosili (păcură, gaz petrolier lichefiat, altele). Un număr tot mai mare de tăbăcării investesc în resurse de energie regenerabilă.

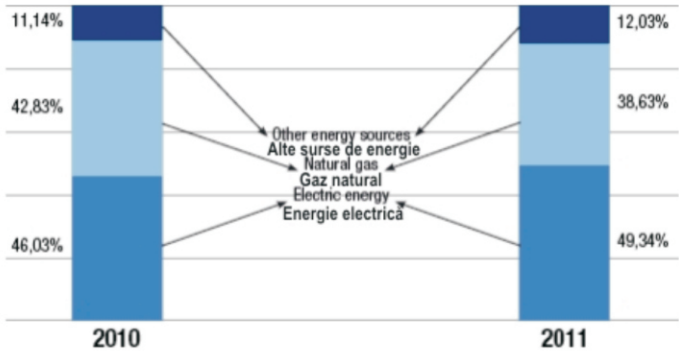


Figure 18. Energy consumption breakdown 2010-2011 (%)
Figura 18. Defalcare consum energetic 2010-2011 (%)

COTANCE, împreună cu alţi 15 parteneri europeni, implementează proiectul **IND - ECO "Alianţa**

"Industry Alliance for reducing energy consumption and CO2 emissions" sponsored by the European Commission (EACI Agency) within "Intelligent Energy Europe". The project started in May 2012 and will last for 3 years. It is aimed at developing the best framework conditions for supporting tanners and footwear manufacturers to invest in energy efficiency (www.ind-ecoefficiency.eu).

Water Consumption and Discharge

Water serves as a medium for fundamental process phases, for example tanning and dyeing, which all occur in drums and other vessels through dissolved chemicals. Water is also used to wash leather, machinery and the workplace. The most important water sources are represented by authorised and regulated artesian wells located within the tannery site and industrial and civil aqueducts. Water supply and wastewater treatment represent the most important environmental aspects of the tanning industry.

As shown in Figure 19, water consumption per product unit averages 0.13 m^3/m^2. The reduction of water consumption per product unit has been an environmental priority for European tanneries over the years. This has been possible mainly through the setting of continuous improvement objectives aiming at developing water efficient processes and water recycling technologies. Almost 95% of the water used in tanneries is subsequently discharged; the remaining share is represented mostly by water that evaporates during manufacturing or the moisture content of waste sent to recycling and/or disposal.

The water discharged is then sent for purification. Unlike some non-European competitor countries, where environmental legislation is either lacking or poorly enforced, 100% of European tanneries treat their wastewaters through complete and complex purification systems.

The majority of leather production in south European countries is concentrated in tanning districts. Here, centralised effluent treatment plants have been built and improved over the years. Centralised water purification plants managed by district consortia are an excellent international example of inter-corporate collaboration for environmental sustainability. In this context, tanneries normally carry out only primary treatment within their facilities, delegating to the centralised effluent treatment plants the other necessary physical, chemical and biological treatments.

In territories where tanning districts are located, the same effluent treatment plants, originally created

industrială pentru reducerea consumului energetic şi al emisiilor de CO_2", finanţat de către Comisia Europeană (Agenţia EACI) în cadrul Programului "Intelligent Energy Europe". Proiectul a început în mai 2012 şi va dura 3 ani. Se urmăreşte dezvoltarea celor mai bune condiţii-cadru pentru sprijinirea tăbăcarilor şi producătorilor de încălţăminte să investească în eficienţa energetică (www.ind-ecoefficiency.eu).

Consumul şi deversarea de apă

Apa serveşte ca mediu de lucru pentru fazele de bază ale procesului de prelucrare piei, de exemplu, tăbăcirea şi vopsirea, se desfăşoară în butoaie şi alte echipamente care utilizează flote în care sunt dizolvate produsele chimice. Apa este, de asemenea, utilizată pentru a curăţa pielea, maşinile şi locul de muncă. Cele mai importante surse de apă sunt reprezentate de puţuri autorizate şi reglementate situate în tăbăcărie şi apeducte industriale şi civile. Alimentarea cu apă şi tratarea apelor uzate reprezintă cele mai importante aspecte de mediu ale industriei de pielărie.

După cum arată Figura 19, consumul de apă pe unitatea de produs este în medie de 0,13 m^3/m^2. Reducerea consumului de apă pe unitatea de produs a fost, de-a lungul anilor, o prioritate de mediu pentru tăbăcăriile europene. Acest lucru a fost posibil în principal prin stabilirea unor obiective de îmbunătăţire continuă care vizează dezvoltarea proceselor de utilizare eficientă a apei şi tehnologiilor de reciclare a apei. Aproape 95% din apa folosită în tăbăcării este ulterior evacuată; restul reprezintă în mare parte apă care se evaporă în timpul fabricării sau conţinutul de umiditate al deşeurilor trimise la reciclare şi/sau eliminate.

Apa reziduală deversată este trimisă apoi spre purificare. Spre deosebire de unele ţări concurente non-europene, în care legislaţia de mediu este prost aplicată sau lipseşte, 100% din tăbăcăriile europene îşi tratează apele reziduale utilizând sisteme de purificare complete şi complexe.

În ţările din sudul Europei majoritatea producţiei de piele este concentrată în districte. Aici s-au construit instalaţii centralizate de tratare a apelor reziduale, acestea fiind îmbunătăţite permanent de-a lungul vremii. Instalaţiile centralizate de purificare a apelor reziduale gestionate de consorţiile districtelor sunt un exemplu excelent la nivel internaţional de colaborare inter-corporatistă pentru sustenabilitate ecologică. În acest context, în mod normal, în cadrul tăbăcăriilor se efectuează doar tratamente primare, delegând celelalte tratamente fizice, chimice şi biologice instalaţiilor centralizate de tratare a efluenţilor.

În teritoriile în care sunt situate districtele de tăbăcării, aceleaşi instalaţii de tratare a efluenţilor,

to serve the industry, have evolved over the years and nowadays also contribute significantly to the purification of civil wastewater.

Tanneries located outside industrial districts carry out wastewater purification independently, and discharge their treated effluent mostly to public sewage systems.

Tanning wastewater quality is mainly monitored by analysing 8 parameters: ***Total Suspended Solids (TSS); Chemical Oxygen Demand (COD); Sulphates ($SO_4^=$); Nitrogen; Chlorides (Cl-); Chrome (III); Sulphides ($S^=$).***

Figure 20 shows the data of average wastewater purification efficiency of the different effluent treatment systems distributed in the countries that contributed to the survey, for each of the described parameters. Purification efficiency in this case is expressed as:

create iniţial pentru a deservi industria, au evoluat permanent şi în zilele noastre contribuie în mod semnificativ şi la purificarea apelor uzate civile.

Tăbăcăriile situate în afara districtelor industriale efectuează purificarea apelor uzate în mod independent şi deversează efluenţii trataţi în mare parte în sistemele publice de canalizare.

Calitatea apelor reziduale de la tăbăcării este în principal monitorizată analizând 8 parametri: ***solide totale în suspensie (TSS);*** **consumul chimic de oxigen** ***(CCO); sulfaţi ($SO_4^=$); azot; cloruri (Cl^-); crom (III); sulfuri ($S^=$).***

Figura 20 prezintă datele privind eficienţa purificării apelor reziduale a diferitelor sisteme de tratare a efluenţilor din ţările care au contribuit la studiu, pentru fiecare parametru descris. În acest caz, eficienţa purificării este exprimată după cum urmează:

$$([IN] - [OUT])/ [IN] \quad (1)$$

where [IN] is the concentration of the parameter in the inflow of the effluent treatment plant, and [OUT] is the concentration of the same parameter in the wastewater discharged after treatment. This indicator ultimately measures the capacity of the adopted system to remove pollutants from water. As is evident, the various effluent treatment systems adopted in European tanneries, guarantee excellent purification performances for almost all parameters, with the exception of dissolved salts, representing an unsolved technological problem at international level.

Minimisation of water pollution has been achieved in European tanneries through the development and implementation of process-integrated techniques, aimed at reducing the chemical content in wastewater, either by modifying chemical dosage, or by favouring high exhaustion of baths.

unde [IN] este concentraţia parametrului la intrarea în instalaţia de tratare a efluenţilor, iar [OUT] este concentraţia aceluiaşi parametru în apele uzate evacuate după tratament. Acest indicator măsoară capacitatea sistemului de tratare adoptat de a elimina poluanţii din apă. În mod evident, diferitele sisteme de tratare a efluenţilor adoptate în tăbăcăriile europene garantează performanţe excelente de purificare pentru aproape toţi parametrii, cu excepţia sărurilor dizolvate, care reprezintă o problemă tehnologică nerezolvată la nivel internaţional.

Reducerea poluării apei s-a realizat în tăbăcăriile europene prin dezvoltarea şi implementarea unor tehnici integrate în proces, care au scopul de a reduce conţinutul de substanţe chimice în apele uzate fie prin modificarea cantităţii de chimicale dozată, fie prin favorizarea unei epuizări mai mari a flotelor.

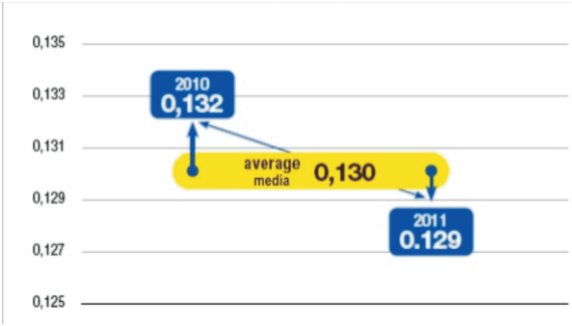


Figure 19. Water consumption per product unit 2010-2011 (m^3/m^2)
Figura 19. Consum de apă pe unitate de produs 2010-2011 (m^3/m^2)

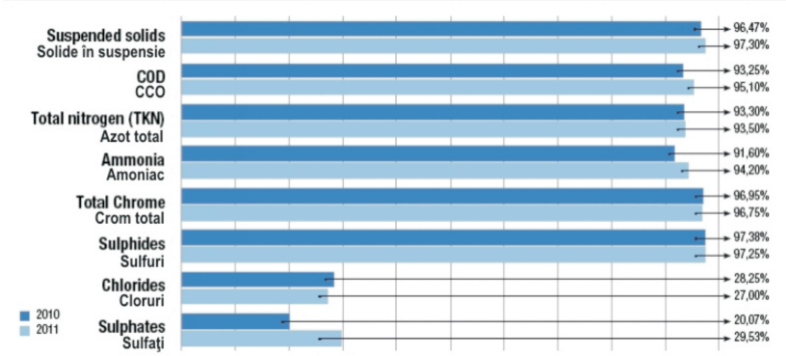


Figure 20. Wastewater purification efficiency 2010-2011 (%)
Figura 20. Eficienţa purificării apelor uzate 2010-2011 (%)

Waste Management

As shown in Figure 21, European tanneries produce, on average, 2.14 kilograms of waste for every square metre produced. This figure might apparently represent an environmentally significant value, but the overall management and final destination of tanning wastes have to be taken into due consideration.

The weight of fully processed bovine grain side leather represents only approximately 20-25% of the weight of the raw hides entering the tannery. Some tanneries produce and market co-products (such as splits) as lower specification leathers. In other cases, by-products or wastes deriving from the tanning process are used as raw material for other production processes. Only a very small portion of the residues directly deriving from raw hides and skins do not find a second use. Other typical wastes of tanneries (such as sludge generated during wastewater purification treatments) have been mainly dumped in the past, although alternative technologies are emerging nowadays. The European Waste Catalogue (EWC) offers an accurate classification of waste deriving from tanning operations: **04 01 wastes from the leather industry** (with 10 subcategories).

By-products, residual material, and wastes are collected and stored separately in European tanneries. Some national cases show that the portion of material collected and stored separately is highly significant (98% for Italy). The separate collection and storage helps to preserve the technical characteristics of different materials and, as a consequence, favours reuse and recycling. Apart from separate collection and storage of various residual materials, waste management activities in tanneries include the identification and selection of specific waste disposal routes and/or specialised companies, with the aim of reusing and/or recycling the secondary raw materials produced. A number of factors contribute to the technical-economic possibility of recycling the by-products or waste produced, depending on the tannery's internal organisation, but also on the local availability of treatment or disposal facilities. Optimised “waste supply chains” can lead to as much as 75% of waste produced being sent for recycling.

Gestiunea deşeurilor

După cum arată Figura 21, tăbăcăriile europene produc, în medie, 2,14 kilograme de deşeuri pentru fiecare metru pătrat de piele produsă. Această cifră ar putea reprezenta o valoare aparent semnificativă pentru mediu, însă trebuie să se ia în considerare şi managementul general, şi destinaţia finală a deşeurilor de la tăbăcării.

Greutatea pieilor bovine prelucrate ca piei feţe reprezintă doar aproximativ 20-25% din greutatea pieilor brute care intră în tăbăcărie. Unele tăbăcării produc şi comercializează produse secundare (cum ar fi şpalturi) ca piei cu specificaţii reduse. În alte cazuri, produsele secundare sau deşeurile provenite din procesul de tăbăcire sunt folosite ca materie primă pentru alte procese de producţie. Numai o mică parte din reziduurile ce derivă direct din pieile brute nu au o utilizare secundară. Alte deşeuri tipice din tăbăcării (ex.: nămolurile generate în timpul tratamentelor de epurare a apelor uzate) au fost în principal depozitate la groapa de gunoi în trecut, dar astăzi sunt dezvoltate tehnologiile alternative. Catalogul European de Deşeuri (CED) oferă o clasificare corectă a deşeurilor provenite din operaţiile de prelucrare a pieilor: **04 01 deşeuri din industria de pielărie** (cu 10 subcategorii).

Produsele secundare, materialele reziduale şi deşeurile sunt colectate şi depozitate separat în tăbăcăriile europene. Unele cazuri naţionale arată că proporţia de materiale colectate şi depozitate separat este foarte mare (98% pentru Italia). Colectarea şi depozitarea separată ajută la păstrarea caracteristicilor tehnice ale diferitelor materiale şi, în consecinţă, favorizează reutilizarea şi reciclarea. În afară de colectarea şi depozitarea separată a diferitelor materiale reziduale, activităţile de gestionare a deşeurilor din tăbăcării includ identificarea şi selectarea rutelor specifice şi/sau a firmelor specializate de eliminare a deşeurilor, cu scopul de a reutiliza şi/sau recicla materiile secundare produse. O serie de factori contribuie la posibilitatea tehnico-economică de reciclare a produselor secundare sau a deşeurilor produse, în funcţie de organizarea internă a tăbăcăriei, dar şi de disponibilitatea la nivel local a instalaţiilor de tratare sau de eliminare. "Lanţurile de aprovizionare cu deşeuri" optimizate pot conduce la reciclarea a până la 75% din deşeurile rezultate.

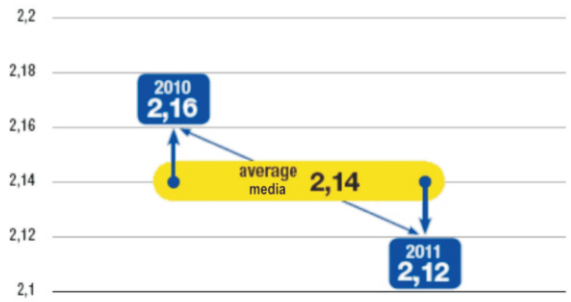


Figure 21. Waste production per product unit 2010-2011 (kg/m^2)
Figura 21. Deşeuri generate pe unitate de produs 2010-2011 (kg/m^2)

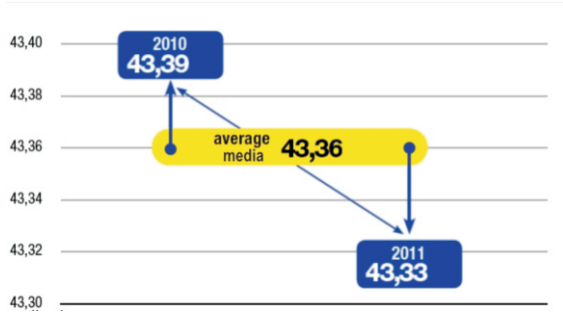


Figure 22. Solvents consumption per product unit 2010-2011 (g/m^2)
Figura 22. Consum de solvenţi pe unitate de produs 2010-2011 (g/m^2)

Air Emissions

The main parameters affecting air quality in tanneries are Volatile Organic Compounds (VOC), Dust and Hydrogen Sulphide. Moreover, the thermal systems used to generate heat release a number of pollutants during combustion, namely Nitrogen Oxides (NOx), Sulphur Oxides (SOx), and, of course, Carbon Dioxide (CO_2). On this latter parameter, innovative and very interesting sectoral approaches on Carbon footprint have been described in a technical report produced by UNIDO (*"Leather Carbon Footprint: finally a harmonised approach?"*).

For emissions to the air, data provided by national associations on the consumption of organic solvents per product unit have been elaborated at European level. In Figure 23 it is shown how average data (43.36 g/m^2) does not differ very much from 2010 and 2011 annual values. Moreover, Figure 23 shows the evolution of solvent consumption compared to production in Arzignano, the biggest tanning district in Europe over the period 1996/2011. The trend for solvent consumption has been decreasing (-72%) from 1996 to 2011, as compared to the output rates shown in the figure.

Emisii în aer

Principalii parametri care afectează calitatea aerului în tăbăcării sunt compuşii organici volatili (COV), praful şi hidrogenul sulfurat. Mai mult decât atât, sistemele termice folosite pentru a genera căldură emit o serie de poluanţi în timpul arderii, şi anume oxizi de azot (NOx), oxizi de sulf (SOx) şi, desigur, dioxid de carbon (CO_2). În privinţa parametrului din urmă, abordări sectoriale inovatoare şi foarte interesante privind amprenta de carbon au fost descrise într-un raport tehnic elaborat de UNIDO (*"Leather Carbon Footprint: finally a harmonised approach?"*).

Emisiile în aer au fost elaborate pe baza datelor furnizate de asociaţiile naţionale privind consumul de solvenţi organici pe unitatea de produs. Figura 23 prezintă valoarea medie (43,36 g/m^2) care nu diferă foarte mult de valorile anuale din 2010 şi 2011. Mai mult decât atât, Figura 23 prezintă evoluţia consumului de solvenţi, comparativ cu volumul de producţie în Arzignano, cel mai mare district de tăbăcării din Europa în perioada 1996-2011. Tendinţa de consum de solvent a fost în scădere (-72%) din 1996 până în 2011, în comparaţie cu ratele de ieşire prezentate în figură.

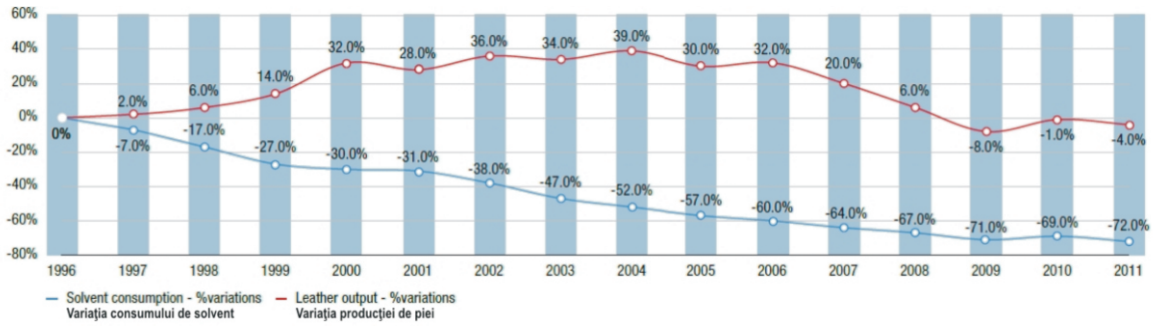


Figure 23. Solvent consumption compared with production 1996-2011 (%)
Figura 23. Consum de solvenţi în comparaţie cu volumul de producţie 1996-2011 (%)

Environmental Costs

The environmental expenditures are defined in the present document in accordance with Eurostat; these are “expenses incurred to implement an action whose main objective is to manage and protect the environment…”. Associations contributing to the realisation of this report, through direct interaction with tanneries and other structures involved in the environmental supply chain (such as centralised effluent treatment plants and waste management operators) have been able to collect, evaluate, estimate and organise these data. In European tanneries, the proportion of environmental expenditures of turnover amounts to 4.3% (Figure 24). The indicator increased by over 4% in one year. Considering the fact that common values of industrial margins (EBDTA) for tanning businesses seldom exceed 5%, the importance and magnitude of the effort towards environmental protection expended by European tanners, and the impact on their international competitiveness versus non-European tanneries become evident. This unbalanced playing field provides unfair and unethical comparative advantages to certain international competitors who follow much less sustainable industrial practices. If this issue is not adequately addressed, it will continue producing negative effects on the planet and on the European Leather sector that is engaged in producing wealth, jobs and progress, demonstrating virtuous conduct from an environmental point of view. Environmental protection should be rewarded rather than discouraged with policies that allow “hiding the dust under the carpet” in distant countries.

Expenses linked to good water management represent almost 60% of total environmental costs in Europe's tanneries. Activities for minimising water consumption and purifying wastewater include the development of effective water-saving techniques or sophisticated float recycling processes (carried out mainly by specialised tanning technicians, in cooperation with chemical companies and machine manufacturers), the management and maintenance of in-house purification systems, and compliance testing and monitoring. One very important cost item, for tanneries that delegate some phases of the water purification process, is represented by the cost of the external effluent treatment service.

The costs related to specialised services of waste collection, transport, recycling and/or disposal

Costuri de mediu

Cheltuielile de mediu sunt definite în prezentul document în conformitate cu Eurostat. Acestea reprezintă "orice cheltuială suportată pentru punerea în aplicare a unei acţiuni al cărei obiectiv principal este de a gestiona şi de a proteja mediul înconjurător...". Asociaţiile care contribuie la realizarea acestui raport, prin interacţiunea directă cu tăbăcăriile şi cu alte structuri implicate în lanţul de aprovizionare de mediu (cum ar fi instalaţii centralizate de tratare a efluenţilor şi operatorii care gestionează deşeurile) au reuşit să colecteze, să evalueze, să estimeze şi să organizeze aceste date. În tăbăcăriile europene, proporţia cheltuielilor de mediu din cifra de afaceri se ridică la 4,3% (Figura 24). Indicatorul a crescut cu peste 4% într-un an. Având în vedere faptul că valorile comune ale marjelor industriale (EBDTA) pentru tăbăcării depăşesc rar 5%, importanţa şi amploarea efortului de protecţie a mediului depus de tăbăcarii europeni, precum şi impactul asupra competitivităţii lor pe plan internaţional faţă de tăbăcăriile non-europene devin evidente. Acest dezechilibru oferă avantaje comparative inechitabile şi lipsite de etică anumitor concurenţi internaţionali care urmează practici industriale mult mai puţin sustenabile. Dacă această problemă nu este rezolvată în mod corespunzător, va continua să producă efecte negative asupra planetei şi asupra sectorului european de pielărie, care este implicat în realizarea de bunăstare, locuri de muncă şi progres, demonstrând un comportament virtuos din punctul de vedere al mediului. Protecţia mediului ar trebui să fie mai degrabă recompensată, decât descurajată cu politici care permit "ascunderea prafului sub covor" în ţări îndepărtate.

Cheltuielile legate de buna gestionare a apei reprezintă aproape 60% din costurile totale de mediu în tăbăcăriile europene. Activităţile pentru minimizarea consumului de apă şi epurarea apelor uzate includ dezvoltarea unor tehnici eficiente de economisire a apei sau procedee sofisticate de reciclare a flotelor (realizate în principal de către tehnicieni pielari specializaţi, în cooperare cu companiile chimice şi producătorii de utilaje), gestionarea şi întreţinerea sistemelor proprii de purificare, precum şi testarea conformităţii şi monitorizarea. Un element de cost foarte important, pentru tăbăcăriile care delegă anumite faze ale procesului de epurare a apei, este reprezentat de costul serviciilor externe de tratare a efluenţilor.

Costurile legate de serviciile specializate de colectare, transport, reciclare şi/sau eliminare a

represent the largest share of environmental expenses related to solid waste management. Other activities carried out in tanneries representing significant environmental expenses are: separate collection of waste, management and maintenance of storage areas, waste testing and characterisation, administrative requirements related to waste management (Figure 25).

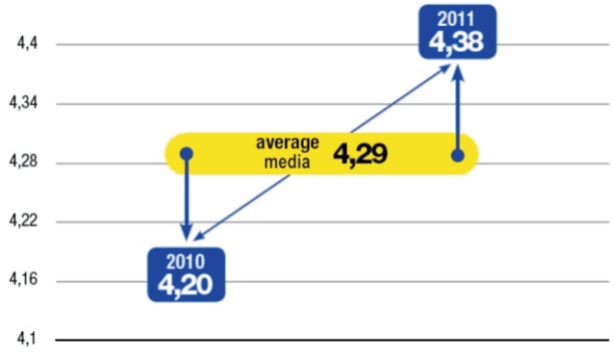


Figure 24. Incidence of environmental expenses on turnover 2010-2011 (%)
Figura 24. Incidenţa cheltuielilor de mediu în cifra de afaceri 2010-2011 (%)

European tanneries review continuously the efficiency of their production processes, perform audits and undertake research into new, more efficient technologies. One important aspect for tanneries (possibly leading to further environmental costs) is activity aimed at improving energy efficiency through, for example, adoption of less energy intensive techniques and greater use of renewable energy sources.

All managerial activities aiming at guaranteeing a constant improvement of corporate environmental performance - starting from full compliance with the legislation in force - are included in the “other costs” category.

Competition in the globalised leather market will be increasingly affected by the way stakeholders reward tanneries' environmental performances. All the efforts sustained in Europe over the years deserve to be valued more by public authorities and better incentivised through measures encouraging environmental investments and implementing tax credits in relation to the environmental expenses incurred.

deşeurilor reprezintă cea mai mare parte a cheltuielilor de mediu referitoare la gestionarea deşeurilor solide. Alte activităţi desfăşurate în tăbăcării, reprezentând cheltuieli semnificative de mediu sunt: colectarea separată a deşeurilor, gestionarea şi întreţinerea zonelor de depozitare, testarea şi caracterizarea deşeurilor, cerinţele administrative legate de gestionarea deşeurilor (Figura 25).

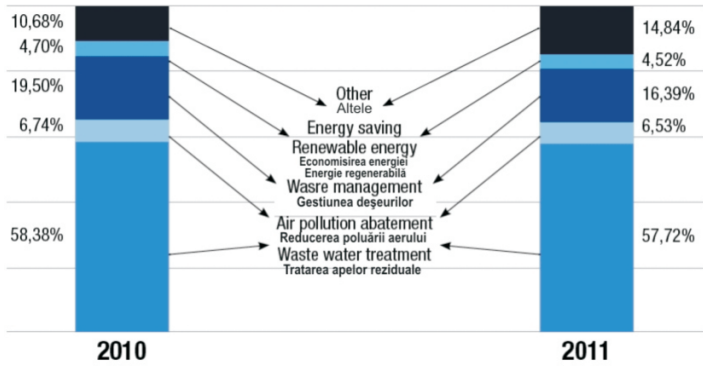


Figure 25. Distribution of environmental expenses 2010-2011 (%)
Figura 25. Distribuţia cheltuielilor de mediu 2010-2011 (%)

Tăbăcăriile europene analizează în mod continuu eficienţa proceselor lor de producţie, efectuează audituri şi desfăşoară cercetări în domeniul tehnologiilor noi, cu eficienţă crescută. Un aspect important pentru tăbăcării (care poate duce la costuri suplimentare de mediu) este activitatea care vizează îmbunătăţirea eficienţei energetice, de exemplu, prin adoptarea de tehnici care consumă mai puţină energie şi utilizarea pe scară mai largă a surselor de energie regenerabile.

Toate activităţile de gestionare care vizează garantarea unei îmbunătăţiri constante a performanţei de mediu a companiilor - începând de la deplina conformare cu legislaţia în vigoare - sunt incluse în categoria "alte costuri".

Concurenţa pe piaţa globalizată a pielii va fi tot mai afectată de modul în care părţile interesate recompensează performanţele de mediu ale tăbăcăriilor. Toate eforturile susţinute în Europa de-a lungul anilor merită o apreciere mai mare din partea autorităţilor publice, şi o mai bună stimulare prin măsuri de încurajare a investiţiilor de mediu şi punerea în aplicare a creditelor fiscale în ceea ce priveşte cheltuielile de mediu suportate.

PRIORITIES FOR SUSTAINABLE TANNING

The information outlined below provides an indication of the priorities that the associations involved in the survey have identified, under the three key elements representing **the sustainable development paradigm: Economic, Environmental, Social**. The logical scheme is based on a method defined as "Gap Analysis". It allows identification of the factors that are strategic for the attainment of sectoral sustainable growth objectives and the gap between the performance of each individual factor considered under current circumstances and the optimum conditions that can be reached under the objectives set.

Economic

In general terms, from an economic point of view, the sustainable development of European tanneries can only be achieved by "Remaining competitive and ahead of competition". When raw materials typically represent some 50% of leather production costs and competitors in many third countries enjoy up to 40% lower prices of local hides and skins through the enforcement of unfair export restrictions, remaining competitive on the global market becomes almost a miracle. European tanneries are located in high cost countries, where all industrial costs are far higher than those in the most important non-European competitor countries. In this context, European leather production historically positioned itself at the top end of the market, constantly seeking to improve quality and to innovate its offer to the market. In order to achieve this goal and to remain present on the market there is a need for: *Free and fair access to raw materials; Reciprocity in the access to leather markets; Improved access to finance; Research and technological development towards higher levels of efficiency; Innovation and support for the development of new products; Creating a customer and consumer demand for ethically produced, sustainable products with a low environmental impact; Effective solutions against "social and environmental dumping".*

Environmental

At consumer level, tanning has not a brilliant reputation with regard to environmental protection. This perception contrasts with the technological progress of European tanneries towards environmental sustainability that the industry has undertaken in

PRIORITĂŢI PENTRU O INDUSTRIE DE PIELĂRIE DURABILĂ

Informaţiile prezentate mai jos oferă o indicaţie a priorităţilor pe care le-au identificat asociaţiile implicate în studiu, în cadrul celor trei piloni cheie care reprezintă **paradigma dezvoltării durabile: economic, ecologic, social**. Schema logică se bazează pe o metodă definită ca "Analiza GAP". Aceasta permite identificarea factorilor care sunt strategici pentru atingerea obiectivelor sectoriale de dezvoltare durabilă şi diferenţa dintre performanţa individuală a fiecărui factor luat în considerare în circumstanţele actuale şi condiţiile optime care pot fi atinse prin obiectivele stabilite.

Economic

În termeni generali, din punct de vedere economic, dezvoltarea durabilă a tăbăcăriilor europene poate fi realizată numai "rămânând competitivi şi cu un pas înaintea concurenţei". Atunci când materiile prime reprezintă de obicei aproximativ 50% din costurile de producţie a pielii, iar concurenţii din multe ţări terţe se bucură de preţuri cu până la 40% mai mici la pieile brute locale prin aplicarea restricţiilor neechitabile la export, să rămâi competitiv pe piaţa mondială este aproape un miracol. Tăbăcăriile europene sunt situate în ţări cu costuri ridicate, unde toate costurile industriale sunt mult mai mari decât în cele mai importante ţări concurente non-europene. În acest context, producţia europeană de piele s-a situat, din punct de vedere istoric la vârful pieţei, căutând în permanenţă să îmbunătăţească calitatea şi să lanseze oferte inovatoare pe piaţă. Pentru a atinge acest obiectiv şi pentru a rămâne prezentă pe piaţă sunt necesare: *accesul liber şi echitabil la materii prime; reciprocitate în accesul la pieţele de piele; acces mai bun la finanţare; cercetare şi dezvoltare tehnologică orientate spre eficienţă înaltă; inovare şi sprijin pentru dezvoltarea de produse noi; crearea, în rândul clienţilor şi consumatorilor, a cererii pentru produse sustenabile fabricate conform unor norme etice, cu impact redus asupra mediului; soluţii eficiente împotriva "dumping-ului social şi de mediu".*

Ecologic

La nivel de consumator, tăbăcirea nu are o reputaţie strălucită în ceea ce priveşte protecţia mediului. Această percepţie este în contrast cu progresul tehnologic al tăbăcăriilor europene spre durabilitate ecologică, pe care l-a abordat industria în vremurile

modern times. Environmental improvements have been deployed mainly to guarantee compatibility of industrial production with civic requirements in the communities where tanneries were present but are becoming increasingly important as a marketing tool aimed at orientating consumers' purchasing decisions. In particular, the last 50 years, European tanners have produced astonishing environmental achievements, through active cooperation of all the actors in the technological supply chain. Tanneries of today consume less water, less energy and have substituted dangerous chemicals. They treat their wastewater efficiently and recover and recycle most of their organic waste. Further technological development, combined with innovation in environmental communication and harmonisation of international standards on product environmental footprint rules are necessary to guarantee the sustainable development of tanneries in general and the European sector in particular. Some key priorities identified are therefore linked with environmental footprinting, with process techniques and with end of pipe technologies: *Identification of appropriate and harmonised methodologies regarding Life Cycle Assessment – Carbon/Water Footprint; Implementation, as appropriate, of Ecodesign within the whole leather value chain; Optimisation of water use and wastewater management; Improved levels of energy efficiency; Waste minimisation through increased reuse and recycling of by-products; Standards and regulations rewarding environmental performance.*

Social

Under the aspect of the Social pillar of sustainability, the tanning industry, again, has different “stakeholder specific” implications, leading to various development strategies. Local communities, social and environmental NGOs, workers and their trade unions, pupils, students and apprentices, are examples of stakeholders that interact with tanneries and can have an impact on their development. When tanneries are aggregated in industrial districts (as it is the case for the majority of companies in southern Europe), the wealth of the territories mostly depends on leather. Recent multi-stakeholder engagement experiences have shown their effectiveness in identifying dialogue platforms to discuss social (and environmental) issues related to leather production. However, more work is required, in particular on the following topics: *animal welfare stewardship practices; efficient local raw*

moderne. Îmbunătăţirile s-au desfăşurat, în principal, pentru a garanta compatibilitatea producţiei industriale cu cerinţele civice în comunităţile în care au fost prezente tăbăcăriile, însă devin din ce în ce mai importante ca instrument de marketing care vizează orientarea deciziilor de cumpărare ale consumatorilor. În special, în ultimii 50 de ani, tăbăcarii europeni au obţinut realizări de mediu uimitoare, prin cooperarea activă a tuturor actorilor din lanţul de aprovizionare tehnologică. Tăbăcăriile de astăzi consumă mai puţină apă, mai puţină energie şi au înlocuit produsele chimice periculoase. Tratează apele uzate în mod eficient, recuperează şi reciclează cea mai mare parte a deşeurilor organice. Dezvoltarea tehnologică avansată, combinată cu inovaţia în comunicarea de mediu şi armonizarea standardelor internaţionale privind amprenta produselor asupra mediului sunt necesare pentru a garanta dezvoltarea durabilă a tăbăcăriilor în general şi, în special, a celor din sectorul european. Unele dintre prioritățile cheie identificate sunt, prin urmare, legate de amprenta asupra mediului, cu tehnici de procesare şi cu tehnologii de depoluare la final de proces: *identificarea metodologiilor adecvate şi armonizate cu privire la analiza ciclului de viaţă (LCA) – amprenta de carbon/apă; implementarea, după caz, a ecodesign-ului în cadrul întregului lanţ valoric al pielii; optimizarea consumului de apă şi gestiunea apelor reziduale; niveluri de eficienţă energetică îmbunătăţite; reducerea la minimum a deşeurilor prin reutilizarea şi reciclarea produselor secundare; standarde şi reglementări care să recompenseze performanţa de mediu.*

Social

Sub aspectul pilonului social al sustenabilităţii, industria de pielărie are diferite implicaţii "specifice factorilor interesaţi", ceea ce duce la strategii de dezvoltare diferite. Comunităţile locale, ONG-urile sociale şi de mediu, muncitorii şi sindicatele lor, elevii, studenţii şi ucenicii sunt exemple de factori interesaţi care interacţionează cu tăbăcăriile şi pot avea un impact asupra dezvoltării lor. Atunci când tăbăcăriile sunt agregate în districte industriale (cum este cazul pentru majoritatea companiilor din sudul Europei), bunăstarea teritoriilor depinde în mare măsură de aceste tăbăcării. Experienţele recente legate de participarea mai multor factori interesaţi au demonstrat eficacitatea acestora în identificarea platformelor de dialog pentru a discuta aspectele sociale şi de mediu legate de producţia de piele. Cu toate acestea, sunt necesare mai multe eforturi, în special, în privinţa următoarelor teme: *practici de*

material sourcing; image building and attractiveness of the sector to new generations; Corporate Social Responsibility branding; Skills development and the support of first class education and training at sector level.

Acknowledgements

COTANCE would like to thank ETUF:TCL / IndustriAll European Trade Union, its Social Partner and partner in this EU sponsored projects for the excellent cooperation throughout the initiative.

The Social partners of this project express their gratitude in particular to all European Leather Associations, companies and worker representatives that have offered their support and contribution to the development of all activities.

Finally, COTANCE and IndustriAll European Trade Union thank the European Commission and in particular the Directorate General for Social Affairs for the financial support received for the development of the 3 SER projects.

asigurare a bunăstării animalelor; aprovizionare eficientă cu materii prime locale; îmbunătăţirea imaginii şi a atractivităţii sectorului pentru noile generaţii; responsabilitate socială corporatistă; dezvoltarea competenţelor şi sprijinirea educaţiei şi formării specializate la nivel de sector.

Mulţumiri

COTANCE doreşte să mulţumească ETUF:TCL / Federaţiei europene IndustriAll, partenerilor sociali şi partenerilor din acest proiect susţinut de UE pentru cooperarea excelentă pe tot parcursul acestei iniţiative.

Partenerii sociali ai acestui proiect îşi exprimă recunoştinţa faţă de toate Asociaţiile de Pielărie din Europa, firmele şi reprezentanţii angajaţilor care şi-au oferit sprijinul şi au contribuit la dezvoltarea tuturor activităţilor.

În cele din urmă, COTANCE şi Federaţia europeană IndustriAll mulţumesc Comisiei Europene şi în special Direcţiei Generale de Afaceri Sociale pentru sprijinul financiar acordat pentru dezvoltarea a 3 proiecte SER.

REFERENCES

1. COTANCE – Social Project (VS/2008/0478) and Follow-up Projects (VS/2009/0473 & VS/2011/0407) "Social & Environmental Reporting in the European Leather Industry", **2009-2012**, Brussels.
2. Social & Environmental Report- the European Leather Industry", **2012**, Brussels.
3. http://www.euroleather.com/socialreporting

This paper has been elaborated with the support of the European Commission. The content is the sole responsibility of the authors and does not necessarily reflect the position of the European Commission.

Această lucrare a fost elaborată cu sprijinul Comisiei Europene. Această publicaţie reflectă doar punctele de vedere ale autorului, iar Comisia nu poate fi considerată responsabilă pentru utilizarea informaţiilor conţinute.

THE MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON BEAM AND MICROWAVE PROCESSING

PROPRIETĂŢILE MECANICE ALE AMESTECULUI DE COPOLIMER ETILEN VINIL ACETAT / TRIALIL CIANURAT RETICULAT CU FASCICUL DE ELECTRONI ŞI MICROUNDE

Gabriela CRACIUN*, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, #409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro

THE MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON BEAM AND MICROWAVE PROCESSING

ABSTRACT. In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer cross-linked by electron beam and microwave processing was investigated. The control samples were obtained by cross-linking with dibenzoyl peroxide. The results show an improvement of mechanical properties for samples cross-linked by irradiation. KEYWORDS: ethylene-vinyl-acetate-copolymer, triallylcyanurate, cross-linking, irradiation.

PROPRIETĂŢILE MECANICE ALE AMESTECULUI DE COPOLIMER ETILEN VINIL ACETAT / TRIALIL CIANURAT RETICULAT CU FASCICUL DE ELECTRONI ŞI MICROUNDE

REZUMAT. În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncţional trialil cianurat asupra proprietăţilor mecanice ale copolimerului etilen vinil acetat reticulat cu fascicul de electroni şi microunde. Probele martor au fost obţinute prin reticulare cu peroxid de benzoil. Rezultatele arată o îmbunătăţire a proprietăţilor mecanice ale probelor reticulate prin iradiere.
CUVINTE CHEIE: copolimer etilen vinil acetat, trialil cianurat, reticulare, iradiere.

LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU MÉLANGE COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE-ACÉTATE DE VINYLE / TRIALLYL CYANURATE RÉTICULÉ AU FAISCEAU D'ÉLECTRONS ET MICRO-ONDES

RÉSUMÉ. Dans cette étude on a examiné l'effet du monomère polyfonctionnel triallyl cyanurate sur les propriétés mécaniques de l'éthylène-acétate de vinyle réticulé par faisceau d'électrons et micro-ondes. Les échantillons témoins ont été obtenus par réticulation au peroxyde de benzoyle. Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques des échantillons réticulés par irradiation.
MOTS CLÉS: copolymère éthylène-acétate de vinyle, triallyl cyanurate, réticulation, irradiation.

INTRODUCTION

Radiation curing has historically been used as an alternative to peroxides in applications where the curatives themselves or side-products of vulcanization are viewed as impurities in the final product. Peroxide cure progresses through a series of radical intermediates, each of which can undergo side reactions which may not necessarily contribute to crosslink density. Radiation cure, on the other hand, has been promoted as a cleaner and more homogeneous cure process. Electron beam (EB) irradiation has been used in the wire and cable industry for longer than 30 years and applied to a wide range of commodity and specialty elastomers. A survey of the types of elastomers susceptible to radiation curing is

INTRODUCERE

De-a lungul timpului, vulcanizarea cu radiaţii s-a folosit ca alternativă la utilizarea peroxizilor în aplicaţiile în care agenţii de vulcanizare înşişi sau produsele secundare ale vulcanizării sunt considerate impurităţi în produsul final. Vulcanizarea cu peroxid progresează printr-o serie de radicali intermediari, fiecare dintre aceştia putând suferi reacţii secundare care nu contribuie neapărat la densitatea de reticulare. Pe de altă parte, vulcanizarea cu radiaţii s-a promovat ca un proces mai curat şi mai omogen. Iradierea cu fascicul de electroni acceleraţi (EA) este utilizată în industria de producere de cabluri şi conductoare de mai mult de 30 de ani şi aplicată unei game largi de elastomeri pentru bunuri de consum sau pentru produse specializate. Există un studiu al tipurilor de

* *Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, #409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro*

available, as are review articles describing the electron-beam curing of commercially significant grades [1-3]. Variables such as radiation dosage and the effect of polymer microstructure and chemical additives on the efficiency of electron beam cure have been studied. Some researchers [4, 5] studied radiation-induced cross-linking in thermoplastic elastomers based on ethylene-propylene rubber (EPDM) and polyethylene (PE) or polypropylene (PP) plastics.

EB vulcanization has demonstrated extremely positive results compared to the conventional curing system such as: no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature; no oxidative degeneration in polymers as observed in classical cross-linking; direct cross-linking by C-C linkage by EB; extremely strong bonds; high degree of cross-linking; extremely short curing cycles; zero blooming effects; extremely high tensile strength; extremely high resistance to compression set; extremely high resistance to oils, grease, lubricants; high improvement of accelerated ageing properties; very high productivity; perfect process for thin products, lower material waste [6, 7].

Modification of thermoplastic and rubbery materials by EB and microwave (MW) radiations is a potential method for the development of new materials like polymers and composites. Interaction between each of these two physical systems, EB and MW, with a substance has revealed their ability for changing physical and chemical proprieties of the treated substance. Therefore, the physical and chemical effects of EB and MW radiations have generated a particular interest, resulting in a wide range of industrial applications of the new obtained materials with improved characteristics.

Ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers are randomly structured polymers which offer excellent ozone resistance, weather resistance, and excellent mechanical properties. EVA is one of the widely used polymer as a cable insulator. But new applications have now been developed and EVA has been recognized as an oil resistant material, which can be used for automotive applications, such as gaskets, seals, and hoses [8, 9]. EVA is available as a plastic, thermoplastic elastomer, and rubber type, depending on the vinyl acetate (VA) content in the copolymer. For instance, EVA containing 28% VA is a thermoplastic elastomer, and 50% VA is a rubber type [9, 10].

elastomeri care permit vulcanizarea cu radiaţii, precum şi articole care trec în revistă tratamentele cu fascicule de electroni de calitate semnificativă din punct de vedere comercial [1-3]. S-au studiat variabile precum doza de radiaţii, efectul microstructurii polimerului şi aditivilor chimici asupra eficienţei tratamentului cu fascicul de electroni. Unii cercetători [4, 5] au studiat reticularea indusă de radiaţii la elastomerii termoplastici pe bază de cauciuc EPDM şi polietilenă (PE) sau materiale plastice din polipropilenă (PP).

Vulcanizarea cu EA a condus la obţinerea de rezultate pozitive comparativ cu sistemele convenţionale, cum ar fi: nu se produce degradarea polimerilor din cauza temperaturii ridicate, deoarece reticularea cu EA are loc la temperatura camerei; nu se produce degenerarea oxidativă în polimeri, aşa cum s-a observat în reticularea clasică; reticulare directă a legăturilor C-C; legături extrem de puternice; grad înalt de reticulare; cicluri de tratare foarte scurte; zero efecte de exsudare; rezistenţă mare la rupere; rezistenţă mare la compresie; rezistenţă extrem de ridicată la uleiuri, grăsimi, lubrifianţi; proprietăţi de îmbătrânire mult îmbunătăţite; productivitate foarte mare; proces perfect pentru produse subţiri; puţine deşeuri de material [6, 7].

Modificarea materialelor termoplastice şi cauciucurilor prin iradiere cu EA şi microunde (MU) este o metodă prin care se pot obţine noi materiale, cum ar fi polimeri şi compozite. Studiul interacţiunii acestor două sisteme fizice, EA şi MU, cu o substanţă a demonstrat capacitatea acestora de a modifica proprietăţile fizice şi chimice ale substanţei tratate. Prin urmare, efectele fizice şi chimice ale iradierii cu EA şi MU au suscitat un interes deosebit, rezultând o gamă largă de aplicaţii industriale a noilor materiale cu caracteristici îmbunătăţite astfel obţinute.

Copolimerii de tip etilen vinil acetat (EVA) sunt polimeri structuraţi aleator, cu rezistenţă la ozon şi condiţii climaterice deosebite, dar şi cu proprietăţi mecanice excelente. EVA este unul dintre polimerii utilizaţi pe scară largă ca izolator pentru cabluri. Însă, în momentul de faţă, s-au dezvoltat noi aplicaţii, iar EVA a fost recunoscut ca un material rezistent la uleiuri şi care poate fi, deci, folosit la realizarea garniturilor, etanşărilor şi furtunurilor în industria de automobile [8, 9]. EVA este disponibil ca elastomer plastic sau termoplastic sau sub formă de cauciuc, în funcţie de conţinutul de acetat de vinil (VA). Spre exemplu, când conţine 28% VA, EVA este elastomer termoplastic, iar când conţine 50% VA, este cauciuc [9, 10].

An important stage in the EVA processing technology is cross-linking. It consists in introducing cross-linking bridges between macromolecules, thus leading to a significant improvement of thermal and dimensional stability of products. Since it has a fully saturated backbone, EVA does not crosslink by means of sulfur. They have to be cured radically by means of peroxides or high-energy radiation [9].

Reported results suggest that appropriate polyfunctional monomers - PFMs (co-agents) in polymer matrix [11, 12] can be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [9, 13, 14]. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [15]. They are used as reactive additives to boost the vulcanization efficiency [16]. The most used co-agents are molecules with maleimide groups, (meth)acrylate groups, or allylic groups [17], but polymeric materials with a high vinyl content, i.e. 1,2-polybutadiene, can also act as co-agents.

The co-agents can be divided into two groups:

- Type I, which generates addition and hydrogen abstraction reactions: these co-agents consist of rather polar molecules with a low molecular weight and activated double bonds. Their main characteristic is that they are highly reactive towards radicals, so scorch takes place very fast, which sometimes can be a disadvantage [15]. By using this kind of co-agents not only the rate of cure is increased, but also the crosslink density or state of cure. A disadvantage that may be present when using this type of co-agents is that, due to polarity, the compatibility of these co-agents with the polymer matrix is limited [18]. Some examples of Type I co-agents are: acrylates, methacrylates, bismaleimides and zinc salts.
- Type II, which generates addition reactions: these co-agents are, in general, less polar molecules, which form more stable free radicals, so scorch does not take place as fast as with the previous type of co-agents. The use of these co-agents leads to an increase in crosslink density of the vulcanisate but, unlike Type I, they are not capable of increasing the cure rate. Due to their low polarity, these co-agents have a good compatibility with many elastomers. Some examples of Type II co-agents are: high-vinyl 1,2-polybutadiene, divinylbenzene, allyl esters of cyanurates, isocyanurates and sulphur.

O etapă importantă în tehnologia de procesare a EVA este reticularea. Aceasta constă în introducerea punţilor de legătură reticulate între macromolecule, ceea ce duce la o îmbunătăţire semnificativă a stabilităţii termice şi dimensionale a produselor. Datorită structurii de bază complet saturate, EVA nu reticulează prin intermediul sulfului. De aceea, trebuie tratat prin intermediul peroxizilor sau a radiaţiilor de energie înaltă [9].

Rezultatele raportate sugerează că monomerii polifuncţionali adecvaţi - MP (co-agenţi) din matricea polimerului [11, 12] pot fi utilizaţi pentru a obţine proprietăţile fizice dorite ale cauciucului la doze mai mici de iradiere [9, 13, 14]. Co-agenţii sunt molecule organice multifuncţionale extrem de reactive faţă de radicalii liberi [15]. Aceştia sunt folosiţi ca aditivi reactivi pentru a creşte eficienţa vulcanizării [16]. Cei mai utilizaţi co-agenţi sunt moleculele cu grupări maleimide, (met)acrilate sau alilice [17], dar şi materialele polimerice cu un conţinut ridicat de vinil, adică 1,2-polibutadienă, pot acţiona drept co-agenţi.

Co-agenţii sunt de două tipuri:

- Tipul I, care generează reacţii de adiţie şi de captare a hidrogenului: aceştia prezintă, mai degrabă, molecule polare cu o greutate moleculară mică şi legături duble activate. Caracteristica lor principală este aceea că sunt foarte reactivi faţă de radicali, prin urmare, prevulcanizarea are loc foarte rapid, ceea ce uneori poate fi un dezavantaj [15]. Prin utilizarea acestui tip de co-agenţi, creşte nu doar rata de tratare, ci şi densitatea de reticulare. Un dezavantaj care poate apărea atunci când se utilizează acest tip de co-agenţi este acela că, datorită polarităţii, compatibilitatea acestora cu matricea polimerică este limitată [18]. Câteva exemple de co-agenţi de tip I sunt acrilaţii, metacrilaţii, bismaleimidele şi sărurile de zinc.
- Tipul II, care generează reacţii de adiţie: aceşti co-agenţi sunt, în general, molecule mai puţin polare care formează radicali liberi mai stabili, astfel încât prevulcanizarea nu are loc la fel de rapid ca în cazul precedent. Utilizarea acestor co-agenţi conduce la o creştere a densităţii de reticulare, dar, spre deosebire de tipul I, aceştia nu sunt capabili de a creşte rata de tratare. Datorită polarităţii lor reduse, aceşti co-agenţi au o bună compatibilitate cu mulţi elastomeri. Câteva exemple de co-agenţi de tip II sunt: 1,2-polibutadiena cu conţinut înalt de unităţi de vinil, divinilbenzenul, esterii de alil ai cianurii, isocianurile şi sulful.

In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate (TAC) on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer cross-linked by EB and MW processing was investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

All raw materials used in the experiments: (1) Elvax 260 EVA copolymer (27.8% wt% VA content, flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load), (2) Irganox 1010 antioxidant, (3) Perkadox 14-40B dibenzoyl peroxide (1.60 g/cm^3 density, 3.8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH 7) as vulcanizing agent for classical vulcanization and (4) polyfunctional monomers such as triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70 (26% percentage of ash, density 1.34 g/cm^3, 30% active synthetic silica), were used directly without purification.

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. The blend constituents were added in the following sequences and amounts: 100 phr EVA, 3 phr (three parts to 100 parts of rubber) TAC and 1 phr Irganox 1010. Process variables: temperature 70 ± 5°C, friction 1:1.1 and total blending time 5 min. Plates required for physico-mechanical tests have been made by compression molded, using an electrically heated hydraulic press, at a temperature of 120°C, pressure of 150 MPa for 5 min to obtain sheets with dimensions of 11.5x11.5x0.2 cm. Dibenzoyl peroxide vulcanized samples were prepared similarly with the experimental ones, but with the following specifications: 8 phr of dibenzoyl peroxide as vulcanizing agent was added and the blend vulcanization was achieved in a hydraulic press at 160°C and pressure of 150 MPa.

Experimental Installations and Sample Irradiation

EB and combined EB and MW (EB+MW) irradiation experiments were carried out with an experimental arrangement consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator of 6.23

În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncţional trialil cianurat (TAC) asupra proprietăţilor mecanice ale copolimerului de tip EVA reticulat prin procesarea cu EA şi MU.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Materiile prime utilizate în experimente au fost următoarele: (1) copolimerul EVA Elvax 260 (27,8% wt% vinil acetat, indice de curgere (MFI) 5,5 g/10 min la 190°C şi sarcina 2,16 kg), (2) antioxidant Irganox 1010, (3) peroxid de benzoil Perkadox 14-40B (densitate 1,60 g/cm^3, conţinut de oxigen activ 3,8%, conţinutul de peroxid 40%, pH-ul 7), utilizat ca agent de vulcanizare pentru vulcanizare clasică şi (4) monomeri polifuncţionali, cum ar fi trialilcianuratul Luvomaxx TAC DL 70 (26% cenuşă, densitate 1,34 g/cm^3, 30% dioxid de siliciu activ sintetic). Toate au fost utilizate direct, fără purificare.

Prepararea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valţ de laborator cu încălzire electrică. Pentru obţinerea acestora s-au adăugat următoarele constituente, astfel: 100 phr EVA, 3 phr TAC (trei părţi la 100 părţi de cauciuc) şi 1 phr Irganox 1010. Variabilele de proces au fost următoarele: temperatura de 70 ± 5°C, fricţia 1:1,1 şi timpul total de amestecare de 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea testelor fizico-mecanice s-au obţinut cu ajutorul unei prese hidraulice, la temperatura de 120°C, presiunea de 150 MPa, dimensiunea lor finală fiind 11,5x11,5x0,2 cm. Probele vulcanizate cu peroxid de benzoil s-au preparat similar cu cele obţinute pentru a fi iradiate, cu următoarea diferenţă: s-au adăugat 8 phr peroxid de benzoil ca agent de vulcanizare, iar probele s-au vulcanizat într-o presă hidraulică la temperatura de 160°C şi presiunea de 150 MPa.

Instalaţia experimentală şi iradierea probelor

Experimentele de iradiere separată cu EA şi combinată, cu EA şi MU, s-au realizat utilizând o instalaţie experimentală având următoarele componente şi caracteristici: un accelerator liniar de

MeV and 75 mA (ALIN-10), and a microwave oven properly electrically and mechanically modified, operating at 2.45 GHz and having variable microwave power. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, at National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerator Laboratory, Bucharest. The optimum values of the EB peak current I_{EB} and EB energy E_{EB} to produce maximum output power P_{EB} for a fixed pulse duration $_{EB}$ and repetition frequency f_{EB} are as follows: E_{EB} = 6.23 MeV; I_{EB} = 75 mA; P_{EB} = 164 W (f_{EB} = 100 Hz, $_{EB}$ = 3.5 s). The EB effects are related to the absorbed dose (D) expressed in Gray or J kg^{-1} and absorbed dose rate (D*) expressed in Gy s^{-1} or J kg^{-1} s^{-1}. The MW effects are related to SAR (Specific Absorption Rate, expressed in W. kg^{-1}) which is equivalent to D* and SA (Specific Absorption, expressed in J. kg^{-1}) which is equivalent to D. For EB and EB+MW treatments, the rubber sheets were cut in rectangular shapes of 0.1 x 0.03 m and covered with polyethylene foils to minimize oxidation. Sandwiches consisting of ten layers of material were irradiated under atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

Laboratory Tests

Tensile strength and tearing strength tests were carried out with a Schopper strength tester at a testing speed of 460 mm/min, using dumb-bell shaped specimens according to ISO 37/2005, and on angular test pieces (type II) according to SR EN 12771/2003, respectively. Hardness was measured with a hardener tester according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schob type test machine according to ISO 46662/1986 using 6 mm thick samples.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The EB and EB+MW curing applied to the EVA rubber is based on our previously reported research results [14, 19-22] which demonstrate an important reduction of EB absorbed dose by additional use of MW to EB energy. PFMs are used in the polymeric material in order to reduce the cross-linking required dose [23, 24]. They interact with the polymer and produce a

electroni având energia de 6,23 MeV şi curentul mediu de fascicul de 75 mA (ALIN-10) şi un cuptor de microunde cu putere variabilă, modificat electric şi mecanic, operând la 2,45 GHz. Acceleratorul liniar de electroni ALIN-10 a fost construit în Laboratorul Acceleratori de Electroni din cadrul Institutului Naţional de Fizica Laserilor, Plasmei şi Radiaţiei din Bucureşti, România. Valorile optime pentru curentul de vârf I_{EA} şi energia E_{EA} ale electronilor acceleraţi pentru care se obţine puterea maximă de fascicol P_{EA} pe o durata fixă a pulsului $_{EA}$ şi o frecvenţă de repetiţie f_{EA} sunt următoarele: E_{EA} = 6,23 MeV; I_{EA} = 75 mA; P_{EA} = 164 W (f_{EA} = 100 Hz, $_{EA}$ = 3.5 s). Efectele electronilor acceleraţi sunt legate de doza de iradiere (D) exprimată în Gray sau J kg^{-1} şi debitul dozei de iradiere (D*) exprimat în Gy s^{-1} sau J kg^{-1} s^{-1}. Efectele microundelor sunt legate de SAR (rata de absorbţie specifică, exprimată în W. kg^{-1}) care este echivalentă cu D. Probele de cauciuc supuse iradierii cu EA sau EA+MU s-au tăiat în formă dreptunghiulară cu dimensiunile de 0,1 x 0,03 m şi s-au acoperit cu folie de polietilenă pentru a minimiza oxidarea. Ele s-au iradiat sub formă de sendviş conţinând câte zece probe, la presiune atmosferică şi la temperatura camerei (25°C).

Teste de laborator

Rezistenţa la rupere şi rezistenţa la sfâşiere s-au determinat cu un tester de tip Schopper la o viteză de testare de 460 mm/min, pe epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2005, respectiv pe epruvete unghiulare (tip II) conform SR EN 12771/2003. Duritatea s-a determinat cu ajutorul unui tester de duritate pe probe cu grosimea de 6 mm, aşa cum prevede standardul ISO 7619-1/2004. Elasticitatea a fost evaluată cu aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Tratamentele cu EA şi EA+MU aplicate cauciucului de tip EVA au la bază rezultate anterioare [14, 19-22], care au demonstrat o reducere semnificativă a dozei de EA datorită utilizării adiţionale a MU în tratamentele combinate. Monomerii polifuncţionali sunt utilizaţi în materialul polimeric pentru a reduce doza necesară producerii reticulării [23, 24]. Ei interacţionează cu

network structure at small doses because of their higher reactivity [23, 25]. This network structure is responsible for the improvement of mechanical properties. The most efficient polyfunctional monomer for ethylene vinyl acetate copolymer blends has been triallylcyanurate (TAC) [9]. Polyfunctional monomers are effective on modification of elastomeric material by cross-linking. It is suggested that the reaction be depicted as a two step process: step 1, rapid initial polymerization of the polyfunctional monomer, and step 2, reaction of the polymerized polyfunctional monomer with elastomeric material chains to which it eventually binds, forming a cross-linked elastomeric material-polyfunctional monomer network [26].

Analyzing the mechanical characteristics of the EA and EA+MW cross-linked samples compared with those cross-linked with peroxide, it can be observed that elasticity, 100% elastic modulus and elongation at break do not show significant changes by EB or EB + MW irradiation.

Elasticity (Figure 1) decreases with EB irradiation dose increase (by 5% for 60 Gy and 10% for 80 Gy) and the same type of result was observed for combined EB+MW irradiation: elasticity decreases by 17.5% for 60 Gy +55' and 20% for 80 Gy+72', respectively. Elasticity has a negative variation with irradiation dose increasing. The obtained values are lower than those obtained by cross-linking with peroxide.

polimerul conferindu-i acestuia o structură de reţea, chiar şi în doze mici, datorită reactivităţii puternice [23, 25]. Această structură de reţea este responsabilă pentru îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice. Cel mai eficient MP utilizat pentru amestecurile copolimerice de tip EVA este trialil cianuratul (TAC) [9]. Monomerii polifuncţionali sunt eficienţi pentru modificarea materialului elastomeric prin reticulare. Reacţia poate fi descrisă ca producându-se în două etape: etapa 1, în care loc iniţial o polimerizare rapidă a MP şi etapa 2, în care se produce reacţia dintre MP polimerizat şi lanţurile elastomerului cu care se leagă în cele din urmă, rezultând o reţea de tip elastomer reticulat-monomer polifuncţional [26].

Analizând caracteristicile mecanice ale probelor reticulate cu EA şi EA+MU, comparativ cu cele reticulate cu peroxid de benzoil, se poate observa că elasticitatea, modulul 100% şi elongaţia la rupere nu au suferit modificări semnificative prin iradiere cu EA sau EA+MU.

Elasticitatea (Figura 1) scade cu creşterea dozei de EA (cu 5% pentru 60 Gy şi 10% pentru 80 Gy), aceeaşi comportare observându-se şi în cazul tratamentului combinat EA+MU: elasticitatea scade cu 17,5% pentru 60 Gy +55' şi 20% pentru 80 Gy+72'. Elasticitatea prezintă o variaţie negativă la creşterea dozei de iradiere. Valorile obţinute pentru aceasta sunt mai mici decât cele obţinute pentru probele reticulate cu peroxid de benzoil.

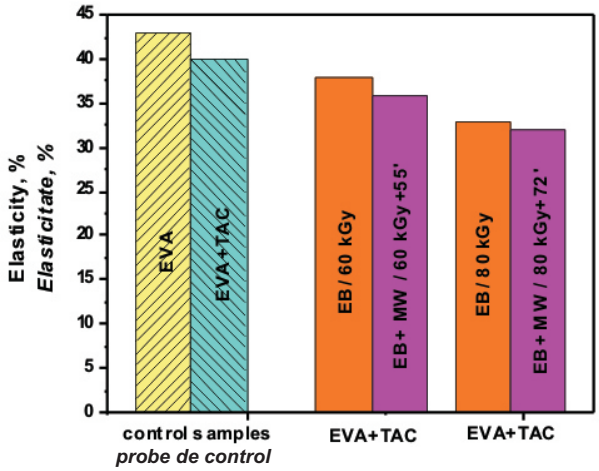


Figure 1. The EB and EB+MW effect on elasticity of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 1. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra elasticităţii probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Also, 100% elastic modulus (Figure 2) decreases by 9.75% for both 60 Gy and 80 Gy irradiation dose, and by 26.82% for 60 Gy +55' and 80 Gy+72' irradiation doses, respectively, thus decreasing the stiffness of samples. The modulus depends directly on the number of closed loops in the network, or in other words, it depends on a perfect cross-linking network or network with no chain end [9].

De asemenea, modulul 100% (Figura 2) scade cu 9,75% atât pentru iradierea cu 60 Gy, cât şi pentru iradierea cu 80 Gy, respectiv cu 26,82% în cazul iradierilor combinate de 60 Gy +55' şi 80 Gy+72', scăzând astfel rigiditatea probelor. Modulul depinde direct de numărul de bucle închise din reţea sau, cu alte cuvinte, depinde de perfecţiunea reţelei [9].

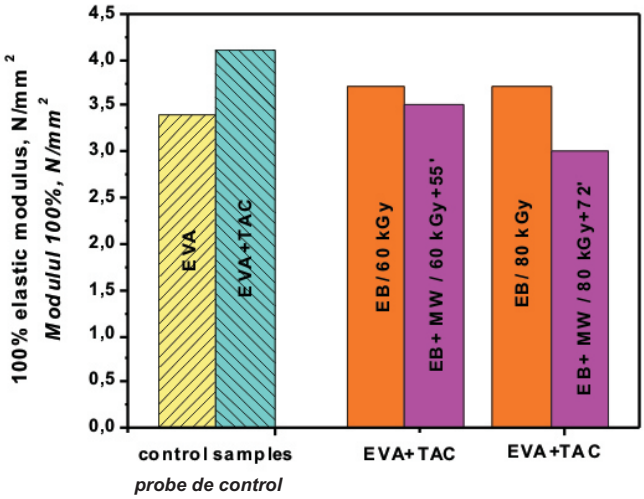


Figure 2. The EB and EB+MW effect on 100% elastic modulus of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 2. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra modulului 100% al probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

The tensile strength (Figure 3) increased by EB and EB+MW irradiation. At a dose of 60 Gy, the tensile strength increases from 6.2 N/mm^2 to 14.5 N/mm^2 (EVA/TAC cross-linking with dibenzoyl peroxide), and to 16.9 N/mm^2 by the addition of 55' of microwave (6 Mrad+55'). When irradiation dose increases to 80 Gy, the tensile strength registers a smaller increase, compared to the control sample: from 6.2 N/mm^2 to 9.6 N/mm^2 (EVA/TAC cross-linking with dibenzoyl peroxide), and to 12.8 N/mm^2 by the addition of 72'of microwave (8 Mrad+72'). The reduction of tensile strength at higher dose (80 kGy and 80 kGy + 72') compared with samples irradiated with 60 Gy and 60 Gy+55', can be assigned to scission reactions that generally occur in competition with cross-linking reactions during the irradiation process. This is supported by the fact that the 100% elastic modulus of the EVA remains essentially unchanged at higher doses

Rezistenţa la rupere (Figura 3) a crescut prin aplicarea tratamentelor cu EA şi EA+MU. La doza de 60 Gy, rezistenţa la rupere creşte de la 6,2 N/mm^2 la 14,5 N/mm^2 (pentru probele de EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil), respectiv la 16,9 N/mm^2 prin adăugarea a 55 de secunde de microunde (6 Mrad+55'). Când doza de iradiere creşte la 80 Gy, rezistenţa la rupere înregistrează doar o mică creştere comparativ cu martorul: de la 6,2 N/mm^2 la 9,6 N/mm^2 (pentru probele de EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil), respectiv la 12,8 N/mm^2 prin adăugarea a 72 de secunde de microunde (8 Mrad+72'). Scăderea rezistenţei la rupere la doze mai mari (80 kGy şi 80 kGy + 72') comparativ cu cazul iradierii cu 60 Gy şi 60 Gy+55' se poate pune pe seama reacţiilor de scindare care apar în general împreună cu reticularea în timpul proceselor de iradiere. Acest lucru este confirmat de faptul că modulul 100% al probelor de tip EVA rămâne în esenţă neschimbat la doze mari de iradiere (aşa cum se

(as shown in Figure 2). Anyway, tensile strength for samples cross-linked by EB or EB+MW irradiation is higher than for samples cross-linked with peroxide.

observă în Figura 2). Oricum, rezistenţa la rupere a probelor reticulate cu EA şi EA+MU este mai mare decât cea a probelor reticulate cu peroxid de benzoil.

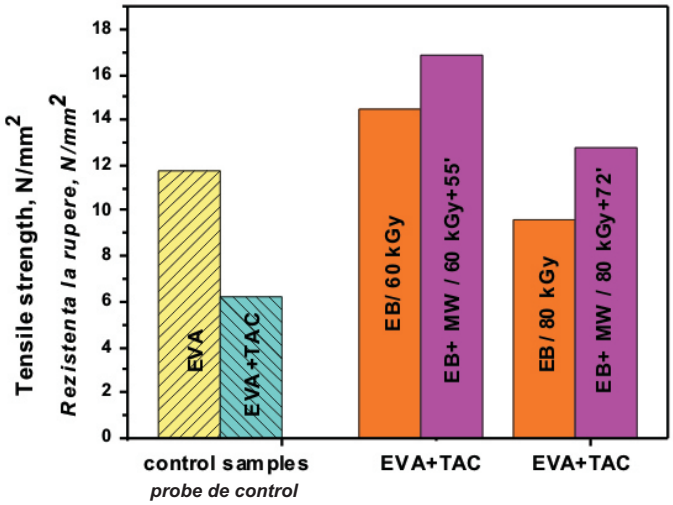


Figure 3. The EB and EB+MW effect on tensile strength of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 3. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra rezistenţei la rupere a probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Elongation at break (Figure 4) decreases by 13.75% and 67.25% for samples irradiated with 60 Gy and 80 Gy, respectively. For combined irradiation, elongation at break is slightly improved compared with samples cross-linked with peroxide: only by 10% for 60 Gy+55' and by 12.5% for 80 Gy+72'. Elongation at break depends on the nature of the polymer/elastomer, as well as on the degree of cross-link, which restricts the movement of the polymer chain against the applied force. Increases in irradiation dose will decrease the elongation at break of EVA samples. Increases in irradiation dose will enhance the brittleness of the EVA, thus reducing its elongation at break [27].

Alungirea la rupere (Figura 4) scade cu 13,75% şi 67,25% pentru probele iradiate cu 60 Gy, respectiv 80 Gy. În cazul iradierii combinate, alungirea la rupere este doar uşor îmbunătăţită comparativ cu cazul reticularii cu peroxid de benzoil: 10% pentru 60 Gy+55', respectiv 12,5% pentru 80 Gy+72'. Alungirea la rupere depinde de natura polimerului/elastomerului, dar şi de gradul de reticulare care restricţionează mişcarea lanţurilor polimerului la aplicarea unei forţe. Creşterea dozei de iradiere va descreşte alungirea la rupere în cazul probelor de tip EVA. Creşterea dozei de iradiere va creste, de asemenea, fragilitatea probelor de tip EVA şi, în concluzie, va reduce alungirea la rupere [27].

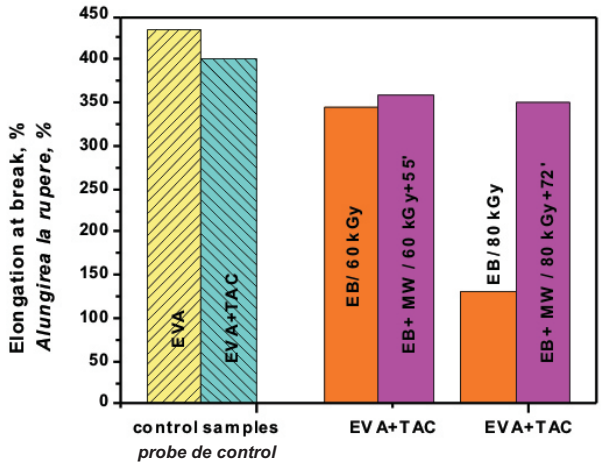


Figure 4. The EB and EB+MW effect on elongation at break of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 4. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra alungirii la rupere a probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Major changes have also been obtained in the case of residual elongation (Figure 5). At the irradiation dose of 60 Gy, residual elongation decreases by 6.85% for samples (EVA/TAC) cross-linked with dibenzoyl peroxide and increases by 43.15% after adding 55'of microwave (60 Gy+55'). At the irradiation dose of 80 Gy, the residual elongation decreases by 43.15% for sample cross-linking with dibenzoyl peroxide and increases by 19.86% after adding 72'of microwave (80 Gy+72'). Based on the obtained results, we can say that increases in irradiation dose will lead to a decrease in the residual elongation of EVA/TAC samples.

Şi alungirea remanentă a suferit modificări majore (Figura 5). La doza de iradiere de 60 Gy, alungirea remanentă s-a micşorat cu 6,85% în cazul probelor de tip EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil şi a crescut cu 43,15% după adăugarea a 55 de secunde de microunde (60 Gy+55'). La doza de iradiere de 80 Gy, alungirea remanentă a scăzut cu 43,15% de asemenea pentru probele reticulate cu peroxid de benzoil şi a crescut cu 19,86% după adăugarea a 72 de secunde de microunde (80 Gy+72'). Pe baza rezultatelor obţinute putem afirma că o creştere a dozei de iradiere conduce la scăderea alungirii remanente a probelor de tip EVA/TAC.

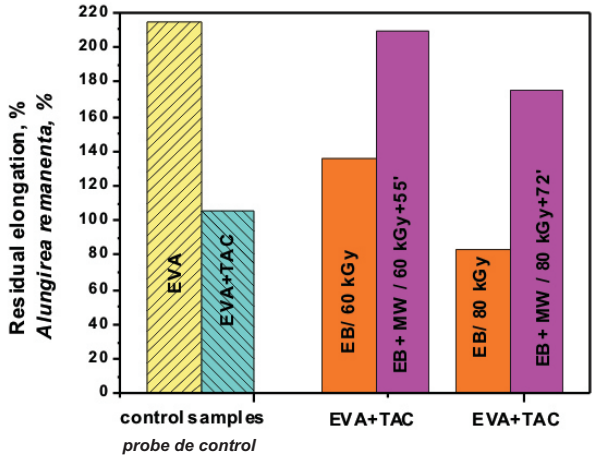


Figure 5. The EB and EB+MW effects on residual elongation of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 5. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra alungirii remanente a probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

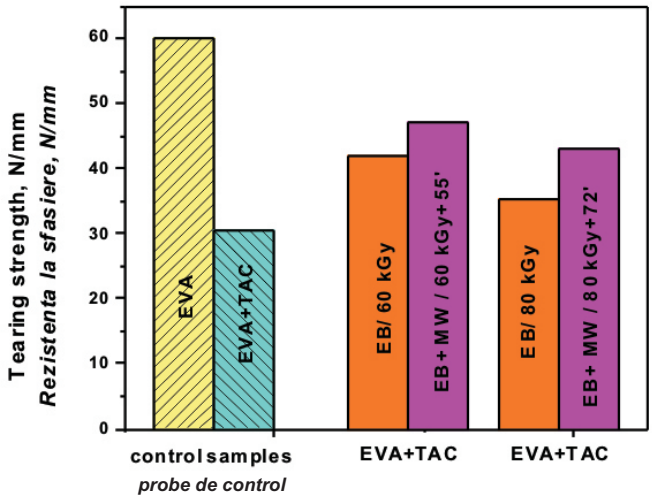


Figure 6. The EB and EB+MW effects on tearing strength of the EVA/TAC samples
(EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
Figura 6. Efectul tratamentelor cu EA şi EA+MU asupra rezistenţei la sfâşiere a probelor de EVA/TAC
(EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Tearing strength (Figure 6) is also improved by irradiation, compared with peroxide cross-linking and the irradiation effect is similar to that noticed for tensile strength, elongation at break and residual elongation. Tearing strength increases by 37.70% and 16.39% for samples irradiated with 60 Gy and 80 Gy, respectively. Tearing strength improves even more by adding microwaves: it increases by 54.09% and 40.98% for samples irradiated with 60 Gy+55' and 80 Gy+72', respectively.

Rezistenţa la sfâşiere (Figura 6) s-a îmbunătăţit, de asemenea, prin iradiere, comparativ cu cazul reticulării cu peroxid de benzoil, iar efectul iradierii este similar cu cel remarcat pentru rezistenţa la rupere, alungirea la rupere sau alungirea remanentă. Rezistenţa la sfâşiere creşte cu 37,70% şi 16,39% pentru probele iradiate cu 60 Gy, respectiv 80 Gy. Adăugarea microundelor îmbunătăţeşte şi mai mult rezistenţa la sfâşiere, aceasta crescând cu 54,09% şi 40,98% pentru probele iradiate cu 60 Gy+55', respectiv 80 Gy+72'.

CONCLUSIONS

In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate (TAC) on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) cross-linked by electron beam (EB) and microwave (MW) processing was investigated. Comparing the mechanical properties such as tensile strength, elongation at break, residual elongation and tearing strength, of samples cross-linked by EB irradiation and combined EB + MW irradiation with those cross-linked with dibenzoyl peroxide it is easy to observe the superior efficiency of radiation treatments. Improved characteristics of hardened mixtures irradiated with EB and EB + MW are mainly due to superior qualities of EB (the process is very fast

CONCLUZII

Lucrarea de faţă prezintă efectul monomerului polifuncţional TAC asupra proprietăţilor mecanice ale copolimerului de tip EVA reticulat prin iradiere separată şi/sau combinată cu EA şi MU. Comparând valorile rezistenţei la rupere, alungirii la rupere, alungirii remanente şi rezistenţei la sfâşiere ale probelor reticulate prin iradiere separată cu EA sau combinată, cu EA şi MU, cu cele ale aceloraşi proprietăţi mecanice ale probelor reticulate cu peroxid de benzoil, se observă cu uşurinţă eficienţa superioară a tratamentelor prin iradiere. Caracteristicile îmbunătăţite ale amestecurilor iradiate sunt datorate calităţilor superioare ale iradierii cu EA (procesul este foarte rapid, tratarea este eficientă şi uniformă, iar

and due to high penetration power of radiation there is an effective and uniform curing, no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature) and to the advantages of MW (promote a narrow distribution of the molecular masses, as the cross-linking occurs simultaneously in the bulk of material because the microwave interaction with the entire material under irradiation promotes fast cross-linking processes). The combined EB and MW irradiation can be a viable and promising method in the material processing field, because, for a particular application of a certain elastomer, difficult to obtain using other methods, it is necessary to establish only the required EB dose, MW parameters and sample composition.

faptul că reticularea cu EA se produce la temperatura camerei înlătură inconvenientul apariţiei degradării polimerului datorită temperaturii) şi avantajelor MU (produc o distribuţie îngustă a maselor moleculare, iar reticularea se produce simultan şi foarte rapid în toată masa de material). Iradierea combinată cu EA şi MU poate deveni o alternativă viabilă şi promiţătoare de procesare, în cazul aplicaţiilor particulare pe anumiţi elastomeri, care sunt dificil de obţinut prin alte metode, singurele condiţii care trebuiesc îndeplinite fiind stabilirea dozei de iradiere şi a parametrilor câmpului de microunde, precum şi compoziţia probei ce trebuie tratată.

REFERENCES

1. Bhowmick, K., Vijayabaskar, V., **"**Electron beam curing of elastomer", *Rubb Chem Technol,* **2006**, 79, 3, 402-428.
2. Henning, S.K., "The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers", *Proceedings of the 56th International Wire & Cable Symposium*, **2008**, 587-593.
3. Henning, S.K., "Use of coagents in the radical cure of elastomers", *Wire & Cable Technology International*, **2008**, XXXVI, 3, 52-59.
4. Stelescu, M.D., Manaila, E., Niculescu-Aron, I.-G., Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EPDM-HPDE blends, „Politehnica" University of Bucharest, Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science, **2007**, 69, 3, 51-58.
5. Chowdhury, R., Banerji, M.S., "Electron Beam Irradiation of Ethylene-propylene Terpolymer: Evaluation of Trimethylol Propane Trimethacrylate as a Crosslink Promoter", *J Appl Polym Sci*, **2005**, 97, 3, 968–975.
6. MGM Rubber Company-Research and Development, "Electron Beam Radiation Technology for Curing", **2007**, http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm.
7. Stelescu, M.D., Georgescu, M., Manaila, E., Aspects regading crosslinking of a natural rubber blend, *Proceedings of the 3rd International Conference Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010,* 16-18 September **2010**, Bucharest, 313-318.
8. Laakso, R., "Chapter 8—Compounding with chlorinated polyethylene", in *Handbook of Specialty Elastomers*, ed.: R.C. Klingender, CRC Press, Taylor & Francis, New York, **2008**, 289–300.
9. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., Zuga, N., "Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers", *Polym Bull*, **2012**, 68, 1, 263-285.
10. Wang, S.F., Zhang, Y., Zhang, Y.X., Zhang, C.M., Li, E.J., "Crosslinking of polyvinyl chloride by electron beam irradiation in the presence of ethylene-vinyl acetate copolymer", *J Appl Polym Sci,* **2004**, 91, 3, 1571–1575.
11. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.-G., Mănăilă, E., Processing and statistical analysis of the experimental data resulted from EPDM rubber grafting and crosslinking with accelerated electrons in the presence of TMPT, *Materiale plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
12. Stelescu, M.D., Mănăilă, E., Crosslinking and Grafting the Natural Rubber by Means of Accelerated Electrons in the Presence of Trimethylol-Propane Trimethacrylate (TMPT), *Scientific Bulletin Series B*, UPB, **2007**, 69, 4, 33-38.
13. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., "Application of Taguchi method in determining optimum level of curing system of NBR/PVC blend", *J Appl Polym Sci*, **2006**, 102, 6, 5358-5362.

14. Stelescu, M.D., Manaila, E., Zuga, N., "The use of polyfunctional monomers in the radical cure of chlorinated polyethylene", *Polymer Journal*, **2011**, 43, 9, 792–800.
15. Alvarez Grima, M.M., "Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers", PhD Thesis, **2007**, Print Partners Ipskamp, ISBN: 90-365-2456-3, Enschede, Netherlands, 11-25.
16. Endstra, W.C., "Application of coagents for peroxide cross-linking", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe,* **1990**, 43, 9, 790-793.
17. Dikland, H.G., Ruardy, T., Van der Does, L., Bantjes, A., "New coagents in peroxide vulcanization of EPM", *Rubb Chem Technol*, **1993**, 66, 5, 693-711.
18. Oh, S.J., Koenig, J.L., "Studies of Peroxide Curing of Polybutadiene/Zinc Diacrylate Blends by Fast FT-IR Imaging", *Rubb Chem Technol*, **2000**, 73, 1, 74-79.
19. Zuga, M.D., Miu, L., Crudu, M., Bratulescu, V., Iovu, H., Manaila, E., "Products of ethylene-propylene-terpolymer rubber (EPDM) obtained by an environmentally friendly process", *Adv Mat Res – Materials and Technologies*, **2007**, 23, 333-336.
20. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.M., "Study on the preparation of some biocomposites based on silicone elastomers and collagen", *J Optoelectron Adv M*, **2007**, 9, 11, 3325-3329.
21. Manaila, E., Stelescu, M.D., Craciun, G., "Characteristics of natural rubber blends vulcanized with electron beam and microwave", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal),* **2011**, 11, 1, 43-52.
22. Manaila, E., Stelescu, M.D., Ighigeanu, D., Craciun, G., Berechet, D., "The influence of TMPT coagent on the mechanical properties of the EPDM rubber cross-linked by irradiation", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal),* **2011**, 11, 3, 201-210.
23. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F., Makuuchi, K., "Radiation vulcanization of acrylonitrile–butadiene rubber with polyfunctional monomers", *React Funct Polym,* **2002**, 53, 2-3, 173-181.
24. Ahmed, S., Ruimin, Z., "Development of formulations of polyethylene-based flame retardant, radiation resistant wires and radiation-compatible polypropylene" In "Stability and stabilization of polymers under irradiation", IAEA TECDOC-1062, Printed by the IAEA, Austria, **1999**, 129–139.
25. Makuuchi, K., Hagiwara, M., "Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers", *J Appl Polym Sci*, **1984**, 29, 3, 965-976.
26. Odian, G., Bernstein, B.S., "Radiation crosslinking of polyethylene-polyfunctional monomer mixtures", *J Polym Sci Part A*, **1964**, 2, 6, 2835-2848.
27. Zurina, M., Ismail, H., Ratnam, C.T., "Characterization of irradiation-induced crosslink epoxidize natural rubber / ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend", *Polym Degrad Stabil*, **2006**, 91, 2723-2727.

INFLUENCE OF MONTMORILLONITE NANOPARTICLES ON POLYCHLOROPRENE ADHESIVE PROPERTIES

INFLUENŢA NANOPARTICULELOR DE MONTMORILONIT ASUPRA PROPRIETĂŢILOR ADEZIVILOR POLICLOROPRENICI

Laurentia ALEXANDRESCU[1*], Maria FICAI[1], Luminita Florica ALBU[1], Minodora LECA[2], Marian MIHUT[2]

[1] INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

[2] University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4-12 Regina Elisabeta Blvd., Sect. 3, 030018-Bucharest, Romania, email: minodora.leca@yahoo.com

INFLUENCE OF MONTMORILLONITE NANOPARTICLES ON POLYCHLOROPRENE ADHESIVE PROPERTIES

ABSTRACT. The aim of this study was to investigate the influence of montmorillonite nanoparticles on polychloroprene adhesive properties. This paper deals with obtaining ecologic adhesive nanodispersions based on chloroprene elastomer grafted with functional chemical groups on the chain of the basic elastomer compounded with Na-montmorillonite (Cloisite Na +). The water dispersing of an elastomer with significant crystallization characteristics (which is specific for the elastomers used as adhesives, as chloroprene rubbers) subjected previously to chemical grafting and dispersion by means of fillers (Na-montmorillonite - Cloisite Na +), dispersing and crosslinking agents will be tested. This way a solution of grafted elastomer in methylene chloride is prepared. To the cold solution a water solution of (anionic or non-ionic) surfactant is added under strong stirring provided by an agitator with high shearing rate. The resulting ecological adhesive nanodispersions were characterized using FTIR, SEM, particle size distribution analysis and peeling resistance. The presence of lateral chains in the grafted elastomer and montmorillonite nanoparticles influence its characteristics. Introduction of graftings and dispersion will be accomplished at a nano scale and using a high accuracy technology in chemistry, namely through forming active sites on the basic elastomer macromolecule, on which reactive groups such as methyl methacrylate will lead to an increase in bonding capacity.

KEY WORDS: montmorillonite, chemically grafted, polychloroprene, nanodispersions, adhesives

INFLUENŢA NANOPARTICULELOR DE MONTMORILONIT ASUPRA PROPRIETĂŢILOR ADEZIVILOR POLICLOROPRENICI

REZUMAT. Scopul acestui studiu a fost de a investiga influenţa nanoparticulelor de montmorilonit asupra proprietăţilor adezivilor policloroprenici. Această lucrare prezintă obţinerea unor nanodispersii adezive ecologice pe bază de elastomer cloroprenic grefat cu grupe chimice funcţionale pe catena elastomerului de bază compoundat cu montmorilonit de Na (Cloisite Na +). Se va testa dispersarea unui elastomer cu caracteristici de cristalizare semnificative (specific pentru elastomerii utilizaţi ca adezivi, precum cauciucurile cloroprenice) în apă, supus în prealabil grefării chimice şi apoi dispersiei în prezenţa unor materiale de umplutură (montmorilonit de Na - Cloisite Na +) şi agenţi de dispersare şi de reticulare. În acest fel se prepară o dispersie de elastomer grefat în clorură de metilen. Se adaugă o soluţie apoasă de surfactant (anionic sau neionic) tensioactiv, sub agitare puternică într-un agitator cu rata de forfecare mare. Nanodispersiile adezive ecologice rezultate au fost caracterizate prin FTIR, SEM, analiza distribuţiei dimensiunii particulelor şi rezistenţa la desprindere. Prezenţa lanţurilor laterale în elastomerul grefat şi a nanoparticulelor de montmorilonit influenţează caracteristicile sale. Introducerea grefelor şi dispersarea se va realiza la scară nano printr-o tehnologie de mare precizie în chimie, şi anume prin formarea unor puncte active pe macromolecula elastomerului de bază, pe care grupurile reactive, cum ar fi metacrilatul de metil, vor conduce la creşterea adezivităţii.

CUVINTE CHEIE: montmorilonit, grefare chimică, policloropren, nanodispersii, adezivi

L'INFLUENCE DES NANOPARTICULES DE MONTMORILLONITE SUR LES PROPRIÉTÉS DES ADHÉSIVES POLYCHLOROPRÈNE

RÉSUMÉ. Le but de cette étude a été d'étudier l'influence des nanoparticules de montmorillonite sur les propriétés des adhésives polychloroprène. Cet article présente l'obtention des nanodispersions adhésives organiques à base d'élastomère chloroprène greffé avec des groupements chimiques fonctionnels sur la chaîne d'élastomère de base combiné avec montmorillonite de Na (Cloisite Na +). On testera la dispersion d'un élastomère aux caractéristiques de cristallisation signifiantes (spécifique pour les élastomères utilisés comme adhésifs tels que le caoutchouc chloroprène) dans l'eau, soumis précédemment au greffage chimique, puis à la dispersion en présence de charges (montmorillonite de Na - Cloisite Na +) et des agents de dispersion et de réticulation. De cette manière, on prépare une dispersion d'élastomère greffé dans du chlorure de méthylène. On ajoute une solution aqueuse d'agent tensio-actif (anionique ou non ionique), sous agitation vigoureuse dans un agitateur à un taux de cisaillement élevé. Les nanodispersions adhésives organiques résultantes ont été caractérisées par FTIR, MEB, analyse granulométrique et la résistance au détachement. La présence de chaînes latérales dans les élastomères greffés et de nanoparticules de montmorillonite influencent ses qualités. L'introduction des greffes et la dispersion se fera à nano-échelle en employant une technologie de haute précision en chimie, à savoir la formation de points actifs sur la macromolécule d'élastomère de base, sur lequel les groupes réactifs tels que le méthacrylate de méthyle, augmenteront l'adhérence.

MOTS CLÉS: montmorillonite, greffage chimique, polychloroprène, nanodispersions, adhésifs

[*] *Correspondence to: Laura ALEXANDRESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com*

INTRODUCTION

Due to the considerable expansion of the fields it is are used in, adhesive production has extended and diversified in the last years. At the same time, adhesives with optimal pre-established properties, both regarding the way they are obtained and the types of blends, have been developed. But aside from the optimal values of the rheological and adherence properties, adhesives must meet other conditions as well: not to be toxic, inflammable and not to pollute the environment. Classical adhesives, based on volatile organic compounds, do not meet these conditions entirely [1, 2].

In 2004, through the Governmental Decree no. 254, the Romanian Government adopted the European Directive to ecologically label clothing and leather articles, which specify the total quantity of volatile organic compounds (VOC) allowed for use during the final assemblage (adhesive bonding) of footwear articles, namely 25 mg VOC/pair for adult footwear and 20 mg VOC/pair for children's footwear. For reasons such as pollution, fire hazard and economical ones, adhesives with aqueous dispersion medium have become more and more used and they are not far from practically replacing adhesives with organic solvents for good, but they need to have comparable properties in order for this to happen [3].

International, environmental protection and legislative pressure to eliminate the use of solvents in the adhesive industry have inspired the search for safer alternatives. In the area of contact adhesives, the waterborne route has proved to be of particular interest. Based on the synergistic effect of polychloroprene, metyl methacrylate and montmorillonite emulsion, a waterborne contact adhesive consisting of polychloroprene (PC), metyl methacrylate (MMA) and montmorillonite (MMT) blend has been developed [4, 5].

A contact adhesive is a kind of adhesive which is dry to touch and will adhere to a surface instantaneously upon contact. Such adhesive relies on the auto-adhesive characteristics of the dried polymer, often enhanced by resin modification. The classic example is natural rubber [6]. However, natural rubber does not possess the performance expected of modern-day adhesives, and thus alternative elastomers are employed, the most widely used is

INTRODUCERE

Datorită lărgirii considerabile a domeniilor în care sunt utilizaţi, producţia de adezivi s-a extins şi s-a diversificat în ultimii ani. Totodată, s-au obţinut adezivi cu proprietăţi prestabilite optime atât în ceea ce priveşte obţinerea, cât şi tipurile de îmbinări. Dar, pe lângă valori optime ale proprietăţilor reologice şi de aderenţă, adezivii trebuie să îndeplinească şi alte condiţii: să nu fie toxici, inflamabili şi să nu polueze mediul. Adezivii clasici, pe bază de compuşi organici volatili, nu întrunesc în totalitate aceste cerinţe [1, 2].

În 2004, prin HG nr. 254, Guvernul României a adoptat Directiva Europeană de acordare a etichetei ecologice pentru articolele de încălţăminte şi marochinărie, care precizează cantitatea totală de compuşi organici volatili (COV) permisă a fi utilizată în timpul asamblării finale (lipire cu adezivi) a articolelor de încălţăminte, respectiv 25 mg COV/pereche la încălţămintea pentru adulţi şi 20 mg COV/pereche la încălţămintea pentru copii. Din motive de poluare, pericol de incendiu şi economice, adezivii cu mediu de dispersie apos au devenit din ce în ce mai utilizaţi, tinzând să înlocuiască practic complet adezivii pe bază de solvenţi organici, dar aceştia trebuie să prezinte performanţe comparabile [3].

Presiunile legislative, la nivel internaţional şi privind protecţia mediului pentru eliminarea utilizării solvenţilor în industria adezivilor au dus la căutarea unor alternative mai sigure. În domeniul adezivilor de contact, sistemele pe bază de apă au suscitat un interes deosebit. Pe baza efectului de sinergie al policloroprenului, metacrilatului de metil şi emulsiei de montmorilonit, s-a dezvoltat un adeziv de contact pe bază de apă constând dintr-un amestec de policloropren (PC), metacrilat de metil (MMA) şi montmorillonit (MMT) [4, 5].

Un adeziv de contact este un tip de adeziv uscat la atingere şi care aderă instantaneu la contactul cu o suprafaţă. Un astfel de adeziv se bazează pe caracteristicile auto-adezive ale unui polimer uscat, adesea amplificate prin modificarea răşinii. Exemplul clasic este cauciucul natural [6]. Cu toate acestea, cauciucul natural nu are performanţele aşteptate de la adezivii din vremurile moderne şi, astfel, se utilizează elastomeri alternativi, dintre care cel mai utilizat este policloroprenul [7, 8]. Adezivul de contact cu

polychloroprene [7, 8]. Polychloroprene based contact adhesive is largely solvent-borne [6, 7], but growing environmental and legislative pressures have inspired the search for safer alternatives [9, 10].

Waterborne contact adhesives offer a safer alternative and polychloroprene (PC) is available for their formulation [11]. Polychloroprene is probably one of the most widely used and versatile polymers ever developed as an adhesive base. Its inherent contactability, flexibility and adhesive ability make it a good choice for formulating waterborne contact adhesives [12, 13]. However, its lack of adhesion to a range of substrates and low initial bond strength must be overcome by formulating with other polymers. Recently the polymer blending route has been investigated based on initial study showing much potential for improvement of product properties [14-16]. Careful choice of polymer type and blend ratio will lead to formulation of a new generation of water based contact adhesives.

Aqueous polymer dispersions can be obtained by three methods: emulsion polymerization, dispersion of water-insoluble polymer solutions dissolved in coupling solvents in the presence of sufficient surfactant amounts or dispersion of concentrated hydrophilic polymer solutions [17].

Natural clays with modified surface are layered silicates used successfully to obtain nano-composite polymeric materials and adhesives due to the properties they impart.

The modified sodium montmorillonite have the following characteristics:

- the chemistry of advanced intercalation, which facilitates the exfoliation of layered structures into individual nanometric layers, which maximizes the interfacial contact;

- the capacity to modify the chemistry of the surface by organic and inorganic ionic exchange reactions.

The possibility of obtaining some adhesives showing higher adhesive characteristics than classical adhesives proper to be used for a variety of supports (natural and synthetic materials), good bonding strength at high temperatures and resistance to humidity, and most importantly, not to be toxic will be investigated. The studies performed by specialists from abroad in the last years have revealed the major

policloropren este dezvoltat în mare măsură pe bază de solvent [6, 7], însă presiunile crescânde legislative şi cele privind mediul au dus la căutarea unor alternative mai sigure [9, 10].

Adezivii de contact pe bază de apă oferă o alternativă mai sigură, iar policloroprenul (PC) este disponibil pentru dezvoltarea acestora [11]. Policloroprenul este, probabil, unul dintre cei mai utilizaţi şi versatili polimeri dezvoltaţi ca bază pentru adeziv. Proprietăţile sale inerente de a adera la contact, flexibilitatea şi capacitatea de lipire fac din acesta o alegere bună pentru formularea unor adezivi de contact pe bază de apă [12, 13]. Cu toate acestea, lipsa sa de aderenţă la o gamă largă de substraturi şi capacitatea de lipire iniţială scăzută se rezolvă prin combinarea cu alţi polimeri. Recent, s-a investigat varianta de amestecare cu polimer pe baza studiului iniţial care a demonstrat un mare potenţial de îmbunătăţire a proprietăţilor produsului [14-16]. Alegerea cu atenţie a tipului de polimer şi a proporţiilor amestecului va duce la formularea unei noi generaţii de adezivi de contact pe bază de apă.

Dispersiile apoase de polimeri se pot obţine prin trei metode: polimerizare în emulsie, dispersarea soluţiilor polimerilor insolubili în apă dizolvaţi în solvenţi de cuplare în prezenţă de cantităţi suficiente de surfactanţi sau dispersarea soluţiilor concentrate ale polimerilor hidrofili [17].

Argilele naturale cu suprafaţa modificată sunt silicaţi stratificaţi folosiţi la obţinerea materialelor polimerice nanocompozite şi a adezivilor, datorită proprietăţilor ce le conferă.

Caracteristicile montmorilonitului de sodiu modificat sunt următoarele:

- chimismul intercalării avansate, care facilitează exfolierea structurilor stratificate în straturi individuale nanometrice, exfoliere care maximizează contactul interfacial;

- capacitatea de a modifica chimismul suprafeţei prin reacţii de schimb ionic cu cationi organici şi anorganici.

Se va investiga posibilitatea obţinerii unor adezivi care să prezinte caracteristici de aderenţă superioare celor clasici şi să poată fi utilizaţi pentru o varietate de suporturi (materiale naturale şi sintetice), cu aderenţă bună la temperaturi ridicate şi rezistenţă la umiditate şi, cel mai important, să nu fie toxici. Studiile efectuate în ultimii ani de specialişti din străinătate au relevat preocuparea majoră privind obţinerea de adezivi cu

concern of obtaining adhesives of low toxicity level. In this context the target is the production and use of new hybrid nano materials, both showing technological advantages and assuring safety conditions for the population, in the industry and environment. Classical adhesives are known to have a high toxicity level because of their high content of volatile organic compounds (VOCs) resulted from the rapid evaporation when used [18-21].

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used: polychloroprene NEOPRENE AD 20, (DuPont) as polymer, methyl methacrylate (Merck, Germany) as monomer, benzoyl peroxide as initiator and dodecylmercaptan as inhibitor (both Sigma-Aldrich Chemie, Germany), thickening agent, montmorillonite – Cloisite Na^+ 1 (MMT) – natural refined nanoclay used for the rheological control of water dispersions, ZnO and MgO as cross-linking agents and to consume the HCl eliminated during the reaction, a diphenylamine derivative as antioxidant (the last three from Bayer, Germany); polyvinyl alcohol and triethanolamine as dispersion agent and pH stabilizer respectively (Merck, Germany), natural resin colophony (Caroco, Bulgaria) as adherence improver, and Desmodur RE – triphenyl methane triisocyanate 27% in ethyl acetate – as cross-linking agent (Bayer, Germany).

Procedure

The technology of obtaining grafted polychloroprene dispersions involves three steps: chemical grafting of polymer, its dissolving in a convenient solvent and dispersion of concentrated solution in water containing dispersion stabilizers and pH regulators.

NEOPRENE AD 20 was grafted with methyl methacrylate on a laboratory roll with water-cooled cylinders in the presence of components presented in Table 1 and the compounds C1-C6 were obtained.

Two types of polychloroprene composites were prepared: with 2, 4 and 7% montmorillonite reported to polychloroprene, as well as containing 4% montmorillonite, which were subjected to grafting on roller with different amounts of methyl methacrylate.

nivel scăzut de toxicitate. În acest context, obiectivul este producţia şi utilizarea unor noi materiale nano hibride care să asigure atât avantaje tehnologice, cât şi condiţii de siguranţă pentru populaţie, în industrie şi în mediul înconjurător. Se ştie că adezivii clasici au un nivel de toxicitate ridicat, din cauza conţinutului lor mare de compuşi organici volatili (COV) rezultaţi din evaporarea rapidă în timpul utilizării [18-21].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat policloropren NEOPRENE AD 20, (DuPont) ca polimer, metacrilat de metil (Merck, Germania) ca monomer, peroxid de benzoil ca iniţiator şi dodecilmercaptan ca inhibitor (ambele de la Sigma-Aldrich Chemie, Germania), agent de îngroşare, montmorilonit – Cloisite Na^+ 1 (MMT) – nanoargilă rafinată naturală utilizată pentru controlul reologic al dispersiilor apoase, ZnO şi MgO ca agenţi de reticulare şi pentru consumul HCl eliminat în timpul reacţiei, un derivat al difenilaminei ca antioxidant (ultimele trei de la Bayer, Germania); alcool polivinilic şi trietanolamină ca agent de dispersie, respectiv stabilizator de pH (Merck, Germania), răşină colofonică naturală (Caroco, Bulgaria), ca agent de îmbunătăţire a aderenţei, şi Desmodur RE – trifenil metan triizocianat 27% în acetat de etil – ca agent de reticulare (Bayer, Germania).

Procedură

Tehnologia de obţinere a dispersiilor de policloropren grefat implică trei faze: grefarea chimică a polimerului, dizolvarea acestuia într-un solvent convenabil şi dispersarea soluţiilor în apă ce conţine agenţi de stabilizare a dispersiei şi a pH-ului.

S-a grefat NEOPRENE AD 20 cu metacrilat de metil pe un valţ de laborator cu cilindri răciţi cu apă în prezenţa componentelor prezentate în Tabelul 1 şi s-au obţinut compuşii C1-C6.

S-au preparat două tipuri de compozite policloroprenice: în care s-a adăugat montmorilonit proporţiile 2, 4 şi 7% faţă de policloropren, precum şi care conţin 4% montmorilonit care s-au grefat pe valţ cu cantităţi diferite de metacrilat de metil. S-a selectat

The amount of 4% was selected because a higher quantity has as effect the strengthening of mixtures. The producers recommend using 2-5%.

The technology involves three steps: compounding the polychloroprene rubber or the ones grafted with methyl methacrylate with montmorillonite and ingredients specific to adhesive compounds from Table 1, dissolution of products obtained in the same mixture of solvents and dispersion of solutions obtained following the formulation from Table 1.

Compounds in Table 1 were subjected to roller grafting in the same way as polychloroprene ones (C series). Differences occur only for the time zinc oxide and magnesium oxide, styrenated phenol and montmorillonite were introduced, the total time increasing from 10 to 15-20 minutes.

The dissolution was made in a glass flask: the sample was introduced, the solvent mixture added and the stirrer adapted to the reaction vessel. The stirring (300 rpm) was maintained for 1.5-2.0 h, until homogenization was produced. The compounds were swollen for ½ h in the same solvent mixture, introduced into the dissolution container under stirring (400 rpm) until full homogenization (about 30 min), then the 10% poly(vinyl alcohol) aqueous solution, triethanolamine and de-mineralized water were added (Table 2).

procentul de 4% datorită faptului că o cantitate mai mare conduce la rigidizarea amestecului. Producătorii indică introducerea a 2-5%.

Tehnologia implică trei faze: compoundarea elastomerului policloroprenic sau a celor grefaţi cu metacrilat de metil care conţin montmorilonit şi ingredientele specifice compoundurilor pentru adezivi din Tabelul 1, dizolvarea produselor rezultate în acelaşi amestec de solvenţi şi dispersarea soluţiilor obţinute urmând reţetele din Tabelul 1.

Compoundurile din Tabelul 1 s-au prelucrat pe valţ în acelaşi mod ca cele de policloropren grefat pe valţ (seria C). Diferenţe apar numai pentru timpul de introducere a oxidului de zinc şi de magneziu, fenol-stirenatului şi montmorilonitului, acesta mărindu-se de la 10 la 15-20 min.

Dispersarea s-a efectuat într-un balon de sticlă: s-a introdus proba, s-a adăugat amestecul de solvent şi s-a adaptat agitatorul la vasul de reacţie. S-a efectuat agitarea (300 rpm) timp de 1,5-2,0 h, până la omogenizare. Compoundurile s-au gonflat ½ h în acelaşi amestec de solvenţi, apoi s-au introdus în vasul de dizolvare sub agitare (400 rpm) până la omogenizare completă (aprox. 30 min), după care s-a adăugat soluţia apoasă 10% de poli(alcool vinilic), trietanolamină şi apă demineralizată (Tabelul 2).

Table 1: Formulations for obtaining polychloroprene compounds non-grafted and grafted with methyl methacrylate containing montmorillonite (parts by weight)
Tabelul 1: Recepturi pentru obţinerea compuşilor policloroprenici negrefaţi şi grefaţi cu metacrilat de metil cu conţinut de montmorilonit (părţi per masă)

Composite, g/dispersion *Compus, g/dispersie*	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Polychloroprene Denka AD 20 *Policloropren Denka AD 20*	200	200	200	200	200	200
Methyl methacrylate *Metacrilat de metil*	-	-	-	10	20	30
Na montmorillonite *Montmorilonit de Na*	4	8	14	8	8	8
Benzoyl peroxide *Peroxid de benzoil*	-	-	-	1	1	1
Dodecylmercaptan *Dodecilmercaptan*	-	-	-	2	2	2
MgO	8	8	8	8	8	8
ZnO	10	10	10	10	10	10

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Composite, g/dispersion *Compus, g/dispersie*	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Styrenated phenol *Fenol stirenat*	4	4	4	4	4	4
Total	226	230	236	243	253	263

Table 2: Formulations to prepare dispersions from compounds C1-C6
Tabelul 2: Recepturi pentru prepararea dispersiilor din compuşii C1-C6

Composite, g *Compus, g*	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Compound *Compus*	47.03	47.87	49.12	50.58	52.63	54.77
Solvents *Solvenţi*	32.97	32.13	30.88	29.42	27.37	25.23
Polyvinyl alcohol, liquid solution 10% *Alcool polivinilic, soluţie lichidă 10%*	50	50	50	50	50	50
Triethanolamine *Trietanolamină*	15	15	15	15	15	15
De-mineralized water *Apă demineralizată*	80	80	80	80	80	80
KOH, 10% solution, ml *KOH, soluţie 10%, ml*	1	1	1	1	1	1
Total	226	226	226	226	226	226

The adhesive dispersions obtained were physico-chemically characterized. The results are presented in Table 3.

Dispersiile adezive obţinute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Physico-chemical characteristics of adhesive dispersions obtained by grafting on roller in the presence of sodium montmorillonite
Tabelul 3: Caracteristicile fizico-chimice ale dispersiilor adezive obţinute prin grefare pe valţ în prezenţa montmorilonitului de sodiu

Characteristic/dispersion *Caracteristică/dispersie*	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Solid compounds concentration *Concentraţie compus solid*	48.58	52.06	53.64	57.59	58.02	56.14
Free monomer concentration, % *Concentraţie monomer liber, %*	0.00	0.00	0.00	0.10	0.16	0.22
Poly(methyl methacrylate) concentration,% *Concentraţie polimetacrilat de metil, %*	0.00	0.00	0.00	0.10	0.23	0.57
pH	13	13	13	13	13	13
Flowing time through Ford viscosity cup, s *Timp de curgere prin cupa de viscozitate Ford, s*	18	17	19	20	21	20

Testing Methods

1. FT-IR spectra were recorded using the FT-IR 4200 JASCO, Herschel series, instrument, equipped with ATR having diamond crystal and sapphire head, within the spectrometric range 2000-570 cm^{-1}.

2. Particle size distribution was determined by laser light scattering using the Mastersizer Hydro 2000S Particle Size Analyzer, Malvern Instruments Ltd., equipped with the Malvern soft, which controls the system during the measurements and processes the information based on standard operation procedure (SOP). The three standard points to read the distribution characteristics are D(v, 0.1), D(v, 0.5) and D(v, 0.9), which represent the fractions from the total particle volume having the volume higher than a given value.

3. SEM. Dispersions C1-C6 were transformed into films by evaporating the disperse medium at 105°C. They were cryogenically fractured and their cross sections analyzed by SEM, using an ESEM QUANTA 200 instrument operating in low vacuum, equipped with LFD detector.

4. DSC. DSC analyses were made using the Diamond DSC – Perkin Elmer equipment calibrated with indium (99% purity) both for temperature and energy, in the range (-60)÷140°C, using a heating rate of 5°C/min. The 5-7 mg samples were placed in non-hermetic aluminium crucibles. To ensure a thermal homogeneity, nitrogen was introduced into the cell.

5. The adherence was measured according to SR EN 1392:2006 standard [21], test known as “peeling test at (23±2)°C”. The following supports were used: (a) mixture of standard rubber, hardness 85°ShA; (b) leather; (c) split leather; (d) linen; (e) cotton cloth; (f) synthetic leather. The steps followed were: preparing of support by polishing to increase its roughness when standard/standard samples were joined, application of the adhesive dispersion, drying, joining test samples, conditioning and peeling measurements.

The adhesives were applied by brushing as monolayers on rubber and as bilayers on textiles, split and synthetic leather. The drying was done in separated rooms, equipped with devices for vapor absorption. The open time ranged between 15 min and 1-2 h, depending on the absorptive properties of supports. The drying time was reduced by preheating the supports at 70°C.

Metode de testare

1. Spectrele FT-IR au fost înregistrate cu ajutorul unui instrument FT-IR JASCO 4200, seria Herschel, echipat cu ATR cu cristal de diamant şi cap de safir, în intervalul spectrometric 2000-570 cm^{-1}.

2. Distribuţia dimensiunilor particulelor s-a determinat prin dispersia luminii laser, folosind analizorul de particule Mastersizer Hydro 2000S, Malvern Instruments Ltd., cu software Malvern, care controlează sistemul în timpul măsurătorilor şi prelucrează informaţiile pe baza procedurii standard de operare (SOP). Cele trei puncte standard de citire a caracteristicilor de distribuţie sunt D(v, 0.1), D(v, 0.5) şi D(v, 0.9), care reprezintă fracţiuni din volumul total de particule, volumul fiind mai mare decât o valoare dată.

3. SEM. Dispersiile C1-C6 au fost transformate în pelicule prin evaporarea mediului de dispersie la 105°C. Acestea au fost fracturate criogenic, iar secţiunile transversale s-au analizat prin SEM, folosind un instrument ESEM QUANTA 200 ce operează în vid scăzut, dotat cu detector de câmp larg (LFD).

4. DSC. Analizele DSC s-au realizat utilizând aparatul Diamond DSC - Perkin Elmer calibrat cu indiu (puritate 99%), atât pentru temperatură şi energie, în intervalul (-60)÷140°C, folosind o viteză de încălzire de 5°C/min. Probele de 5-7 mg au fost plasate în creuzete de aluminiu non-ermetice. Pentru a asigura omogenitatea termică, s-a introdus azot în celulă.

5. Aderenţa s-a măsurat conform standardului SR EN 1392:2006 [21], cunoscut sub numele de "Testarea rezistenţei la desprindere la (23±2)°C". S-au utilizat următoarele suporturi: (a) amestec de cauciuc standard, duritate 85°ShA; (b) piele; (c) şpalt de piele; (d) pânză; (e) bumbac; (f) piele sintetică. S-au efectuat următorii paşi: pregătirea suportului prin polizare pentru creşterea rugozităţii la lipirea probelor standard/standard, aplicarea dispersiei adezive, uscarea, îmbinarea probelor, condiţionarea şi măsurarea rezistenţei la desprindere.

Adezivii s-au aplicat cu o pensulă într-un singur strat pe cauciuc şi în două straturi pe textile, şpalt şi piele sintetică. Uscarea a avut loc în camere separate, dotate cu dispozitive de absorbţie a vaporilor. Timpul de deschidere a variat între 15 min şi 1-2 h, în funcţie de proprietăţile absorbante ale suporturilor. Timpul de uscare a fost redus prin preîncălzirea suporturilor la 70°C.

After drying, the supports were joined and pressed down for 30 s at 3.5-4.0 atm, then conditioned according to the European standard EN 1391 [22] (24 and 72 h at the standard temperature of 23±2°C; samples conditioned for 72 h heated for 3 h at 50°C or 168 h at 70°C to accelerate the aging, but only for St/St joints).

The peeling test was done using a TEBA dynamometer (Timisoara, Romania) after 24 and 72 h for the samples conditioned at room temperature, immediately for those heated at 50°C and after 24 h for those heated at 70°C using a speed of 100 mm/min.

RESULTS AND DISCUSSION

In 2000 the European standard EN 1391 “Adhesives for leather and footwear materials. Methods for evaluating the bondability of materials. Minimum requirements and material classification” [12] was adopted. In addition to assessing the methods for determination of the footwear material bondability, some minimum bonding strength requirements for the materials used in the footwear manufacture based on the results obtained from tests carried out with solvent-based adhesives were established, as well as a classification of such materials used in bonding soles.

According to the SR EN 15307:2007 standard [23] the peeling resistance must be of 3 N/mm for sole-upper bonds and 4 N/mm for working shoes. But the best water-based polychloroprene adhesives, produced by Bayer-Germany or Merquinsa-Spain, have – according to their prospects – a peeling resistance of maximum 2 N/mm. Thus, even such additives are too weak to be used in footwear manufacture.

The natural clays with modified surface are layered silicates used successfully to obtain nano-composite polymeric materials and adhesives due to the properties they impart.

The grafting reactions had been conducted using polychloroprene in the presence of benzoyl peroxide which, besides initiating the monomer polymerization, is able to produce grafting. The obtained dispersions are stable for 30 to 40 days and can be re-dispersed easily after settling by gentle stirring.

După uscarea suporturilor, acestea s-au lipit şi apăsat timp de 30 s la 3,5-4,0 atm, apoi s-au condiţionat în conformitate cu standardul european EN 1391 [22] (timp de 24 şi 72 h, la temperatura standard de 23±2°C; probele condiţionate timp de 72 de ore s-au încălzit timp de 3 h la 50°C sau timp de 168 h la 70°C pentru a accelera îmbătrânirea, dar numai pentru perechile St/St).

Testarea rezistenţei la desprindere s-a realizat cu ajutorul unui dinamometru TEBA (Timişoara, România), după 24 şi 72 h pentru probele condiţionate la temperatura camerei, imediat pentru cele încălzite la 50°C şi după 24 h pentru cele încălzite la 70°C cu o viteză de 100 mm/min.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În anul 2000, s-a adoptat standardul european EN 1391 "Adezivi pentru piele şi materiale pentru încălţăminte. Metodă pentru evaluarea capacităţii de lipire a materialelor. Prescripţii minime şi clasificarea materialelor" [12]. În plus faţă de evaluarea metodelor de determinare a capacităţii de lipire a materialului pentru încălţăminte, s-au stabilit unele cerinţe minime de aderenţă pentru materialele utilizate la fabricarea încălţămintei pe baza rezultatelor obţinute în urma testelor efectuate cu adezivi pe bază de solvent, precum şi o clasificare a acestor materiale utilizate la lipirea tălpilor.

Conform standardului SR EN 15307:2007 [23], rezistenţa la desprindere trebuie să fie de 3 N/mm pentru îmbinări talpă-faţă şi de 4 N/mm pentru încălţămintea de lucru. Însă cei mai buni adezivi policloroprenici pe bază de apă, produşi de Bayer, Germania sau Merquinsa, Spania, au - conform prospectelor acestora - o rezistenţă la desprindere de maxim 2 N/mm. Astfel, chiar şi acest tip de aditivi este prea slab pentru a fi utilizat la fabricarea încălţămintei.

Argilele naturale cu suprafaţa modificată sunt silicaţi stratificaţi folosiţi la obţinerea materialelor polimerice nanocompozite şi a adezivilor, datorită proprietăţilor ce le conferă.

Reacţiile de grefare s-au efectuat folosind policloropren în prezenţa peroxidului de benzoil, care, pe lângă faptul că iniţiază polimerizarea monomerului, este capabil de a realiza grefarea. Dispersiile obţinute sunt stabile timp de 30 până la 40 de zile şi pot fi re-dispersate cu uşurinţă după depunerea prin agitare uşoară.

FT-IR Spectra

FT-IR spectra of the films obtained from NEOPRENE AD 20 and dispersions C1-C6 were recorded within the spectral range 2000-530 cm^{-1} in which the differences between the non-grafted and grafted polychloroprene can be seen.

The FT-IR spectrum of film obtained from NEOPRENE AD 20, given in Figure 1, shows the fundamental bands of trans-1,4-polychloroprene.

Spectre FT-IR

Spectrele FT-IR ale peliculelor obţinute din NEOPRENE AD 20 şi dispersiile C1-C6 au fost înregistrate în domeniul spectral 2000-530 cm^{-1} în care se pot observa diferenţele dintre policloroprenul grefat şi cel negrefat.

Spectrul FT-IR al peliculei obţinute din NEOPRENE AD 20, prezentat în Figura 1, arată benzile fundamentale ale trans-1,4-policloroprenului.

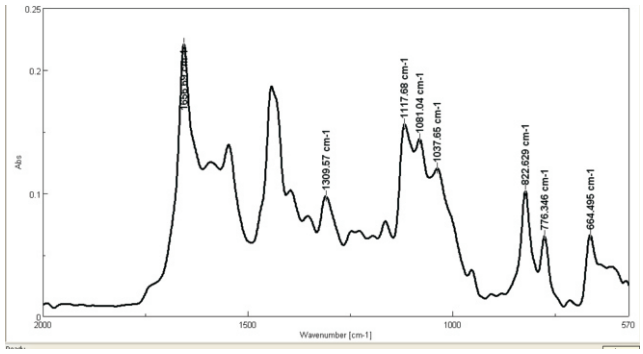


Figure 1. FT-IR spectrum of film obtained from NEOPRENE AD 20D
Figura 1. Spectrul FT-IR al peliculei obţinute din NEOPRENE AD 20D

Comparing the spectra of the films obtained from dispersions C1-C6 given in Figure 2a-f with that given by the film resulted from NEOPRENE AD 20 the following differences can be emphasized: on one hand the decreasing of intensity of some bands from the polychloroprene spectrum which depends on the amount of methyl methacrylate introduced (1657 cm^{-1} – assigned to C=C stretching, 1310 cm^{-1} – specific to CH_2 wagging, 823 and 777 cm^{-1} – assigned to CH_2 rocking and 664 cm^{-1} – assigned to C-C stretching), indicating the decreasing of contribution of the above bonds, and on the other hand the changing of the aspect and broadening of the bands in the region 1150-1015 cm^{-1}. Thus, the bands from 1119 cm^{-1} (i), 1048 cm^{-1} (m) and 1038 cm^{-1} (shoulder) from Figure 1, assigned to C-C stretching in polychloroprene, are practically non-modified when the grafting was done with the minimum amount of monomer (Figure 2d), while in the spectrum of the film given by the dispersion C5 for which the amount is higher (Figure 2e) the intensity of the bands changes, the first one becoming less intense than the second and the shoulder transforms into a weak band.

Comparând spectrele peliculelor obţinute din dispersiile C1-C6 ilustrate în Figura 2a-f cu cel al peliculei rezultate din NEOPRENE AD 20, se pot evidenţia următoarele diferenţe: pe de o parte, scăderea intensităţii unor benzi din spectrul policloroprenului, care depinde de cantitatea de metacrilat de metil introdus (1657 cm^{-1} – atribuit întinderii C=C, 1310 cm^{-1} – specifică balansării CH_2, 823 şi 777 cm^{-1} – atribuit pendulării CH_2 şi 664 cm^{-1} – atribuit întinderii C-C), indicând reducerea contribuţiei benzilor de mai sus şi, pe de altă parte, modificarea aspectului şi lărgirea benzilor în domeniul 1150-1015 cm^{-1}. Astfel, benzile de la 1119 cm^{-1} (i), 1048 cm^{-1} (m) şi 1038 cm^{-1} (umăr) din Figura 1, atribuite întinderii C-C în policloropren, sunt practic nemodificate la realizarea grefării cu o cantitate minimă de monomer (Figura 2d), în timp ce în spectrul peliculei date de dispersia C5, care are o cantitate mai mare (Figura 2e), intensitatea benzilor se modifică, prima devenind mai puţin intensă decât cea de a doua, iar umărul se transformă într-o bandă slabă.

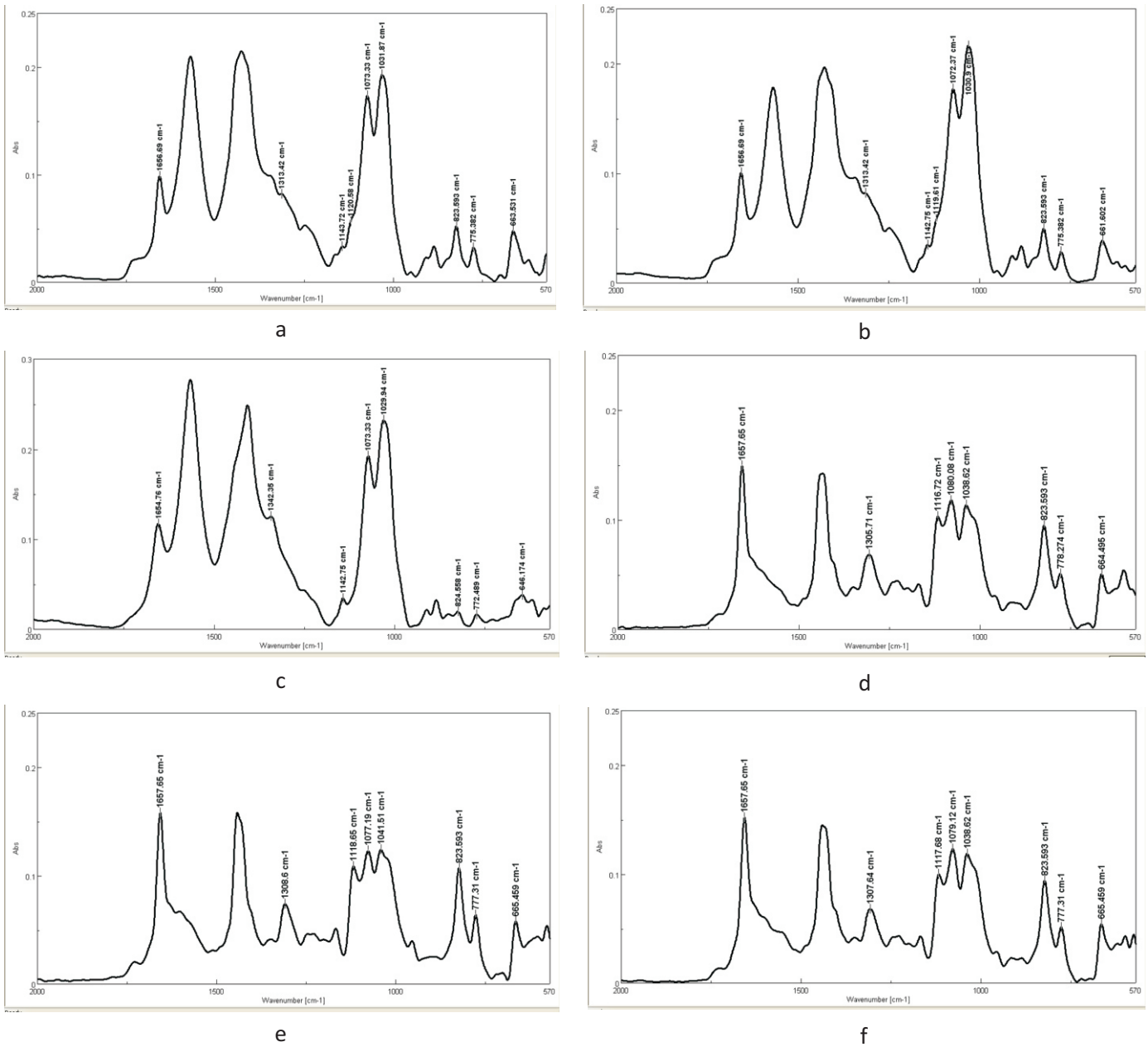


Figure 2. FT-IR spectra of films obtained from dispersions: a – C1; b – C2; c – C3; d – C4; e – C5; f – C6
Figura 2. Spectrele FT-IR ale peliculelor obţinute din dispersiile: a – C1; b – C2; c – C3; d – C4; e – C5; f – C6

At the same time the region containing the bands extends the lower limit, ranging between 1150 and 970 cm^{-1}. For C6, in which the polychloroprene is grafted with the highest amount of methyl methacrylate, the band from the lower wave number increases in intensity and the range of the region remain the same. The broadening of the above region and changing of bands' aspect can be explained by the superposition of

În acelaşi timp, regiunea care conţine benzile îşi extinde limita de jos, situându-se în intervalul 1150-970 cm^{-1}. Pentru C6, în care policloroprenul este grefat cu cea mai mare cantitate de metacrilat de metil, banda de la numărul de undă mai mic creşte în intensitate, iar domeniul regiunii rămâne la fel. Lărgirea regiunii de mai sus şi modificarea aspectul benzilor pot fi explicate prin suprapunerea vibraţiei de întindere C-C în

the C-C stretching vibration in polychloroprene with the broad peak ranging between 1260 and 1000 cm^{-1} specific to polymethylmethacrylate, assigned to the C-O (ester bond) stretching. The broadening accompanied by splitting is considered a proof for the grafting of methyl methacrylate onto a polymer backbone.

policloropren, maximul larg situându-se între 1260 şi 1000 cm^{-1}, specific polimetacrilatului de metil, atribuit întinderii C-O (legătura ester). Lărgirea însoţită de scindare este considerată o dovadă a grefării metacrilatului de metil pe o structură polimerică.

Particle Size Distribution

Knowing the particle size and particle size distribution is very important, providing information on the stability and viscosity of disperse systems, their optical properties, as well as on the kinetic aspects of emulsion polymerization or preparation of some composite materials. The Malvern instrument used is able to measure a large range of particle size.

The particle size distribution curves for the adhesive dispersions from Table 1 are presented superposed in Figure 3 to facilitate comparison.

Distribuţia dimensiunilor particulelor

Cunoaşterea dimensiunilor particulelor este foarte importantă, deoarece oferă informaţii privind stabilitatea şi viscozitatea sistemelor de dispersie, proprietăţile optice, precum şi aspectele cinetice ale polimerizării emulsiei sau obţinerii unor materiale compozite. Instrumentul Malvern utilizat are capacitatea de a măsura un domeniu larg de dimensiuni ale particulelor.

Curbele de distribuţie a dimensiunii particulelor suprapuse pentru dispersiile adezive din Tabelul 1 sunt prezentate în Figura 3 pentru a facilita comparaţia.

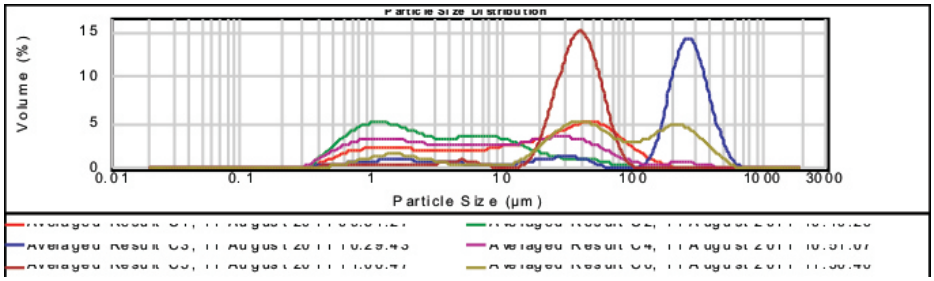


Figure 3. Superposed distribution curves for samples C1-C6
Figura 3. Curbele de distribuţie suprapuse pentru probele C1-C6

For the sample containing the lowest amount of montmorillonite, the distribution is bimodal. This is due, in addition to the method of obtaining the dispersion – mechanical dispersion, to the presence of montmorillonite, with particles ranging between 13 and 16 µm.

Increasing the amount of montmorillonite the peaks of fractions with small and medium sizes increases also (it appears as a shoulder at 7-8 µm for sample C1), and the one at larger sizes becomes a shoulder peak. The highest montmorillonite amount used – 7 parts to 100 parts rubber – gives completely different sizes and distribution: peaks at small and medium values disappear practically and very large size particles appear and prevail, ranging from approx. 100 to 700 µm. Tis is explained by the agglomeration of latex particles produced by the high amount of

Proba ce conţine cea mai redusă cantitate de montmorilonit prezintă distribuţie bimodală. Aceasta se datorează, pe lângă modul de obţinere a dispersiei – dispersare mecanică, şi prezenţei montmorilonitului, care are particule cu dimensiuni cuprinse între 13 şi 16 µm.

Creşterea cantităţii de montmorilonit măreşte maximul fracţiei de la dimensiuni mici şi medii (apare ca umăr la 7-8 µm în proba C1), iar cel de la dimensiuni mari devine umăr. Cantitatea cea mai mare de montmorilonit utilizată – 7 părţi la 100 părţi cauciuc – conduce la dimensiuni şi distribuţie a dimensiunilor complet diferită: maximele de la valori mici şi medii practic dispar, apar şi predomină net particulele cu dimensiuni foarte mari, cuprinse între cca. 100 şi 700 µm. Aceasta se explică prin aglomerarea particulelor de latex produsă de cantitatea mare de montmorilonit,

montmorillonite, exceeding the recommended one. Grafting with methyl methacrylate was done only for polychloroprene rubber having the composition C2, from which compounds C4-C6 in Table 1 were obtained.

Dispersion C4, with the same amount of montmorillonite as sample C2 and the lowest amount of grafted MMA has a completely different particle size distribution from that presented by C2: particles size range between 0.12 and about 600 µm, prevailing the particles with average diameters of about 1.02 and 12 µm, respectively. The weight of large particles, with average diameters of about 260 µm, is very small. Increasing the amount of MMA, dispersions have different size distribution, very similar in shape, but not in size, to dispersion C3. Thus, most particles range between 15 and 100 µm, the fractions ranging between 0.3 and 1.0 µm and between 2 and 10 µm, being negligible.

peste cea indicată. Grefarea cu metacrilat de metil s-a făcut numai pentru probele de cauciuc policloroprenic cu compoziţia C2, din care s-au obţinut compoundurile C4-C6 din Tabelul 1.

Dispersia C4, cu aceeaşi cantitate de montmorilonit ca proba C2 şi cea mai mică cantitate de metacrilat de metil grefat, are distribuţia dimensiunilor particulelor complet diferită de cea prezentată de C2: particulele au dimensiuni cuprinse între 0,12 şi cca. 600 µm, ponderea cea mai mare având-o particulele cu diametrele medii de cca. 1,02, respectiv 12 µm. Particulele mari, cu diametrele medii de aproximativ 260 µm, au pondere foarte redusă. Mărirea cantităţii de MMA conduce la dispersii cu distribuţie a dimensiunilor diferită de a celei anterioare, foarte asemănătoare ca formă, dar nu ca dimensiuni cu a dispersiei C3. Astfel, majoritatea particulelor sunt cuprinse între 15 şi 100 µm, fracţiile au dimensiunile între 0,3 şi 1,0 µm, respectiv între 2 şi 10 µm, fiind practic neglijabile.

Table 4: Standard points for reading distribution characteristics for dispersions C1-C6
Tabelul 4: Puncte standard de citire a caracteristicilor de distribuţie pentru dispersiile C1-C6

Sample *Proba*	D(v, 0.1), µm	D(v, 0.5), µm	D(v, 0.9), µm
C1	1.039	18.351	76.753
C2	0.694	2.703	18.866
C3	4.206	244.891	399.907
C4	0.773	6.892	56.523
C5	20.245	38.204	61.837
C6	2.145	57.269	293.842

The maximum amount of MMA grafted on polychloroprene has as result, again, a broad distribution, close to that of dispersion C4, but the fractions of particles have reversed predominant size: the preponderant fraction is the one with large size, ranging between 10 and 100 µm (peak at about 40 µm), followed by the one between 100 and 700 µm and the peak at ca 240 µm, while the one with the smallest size, between 0.4 and 9 µm, is much lower. The values of standard points for samples C1-C6 are given in Table 4.

It is found that both control chloroprene rubber dispersions containing different amounts of montmorillonite, and those modified by chemical grafting with increasing amounts of MMA have

Cantitatea maximă de metacrilat de metil grefat pe policloropren conduce din nou la o distribuţie largă, apropiată de a dispersiei C4, dar cu fracţiile de particule cu dimensiuni predominante inversate: predomină fracţia cu dimensiuni mari, cu intervalele cuprinse între 10 şi 100 µm (maximul la cca. 40 µm), urmată de cea dintre 100 şi 700 µm şi maximul la cca. 240 µm, pe când cea cu dimensiunile cele mai mici, între 0,4 şi 9 µm, este cu mult mai redusă. Valorile punctelor standard pentru probele C1-C6 sunt prezentate în Tabelul 4.

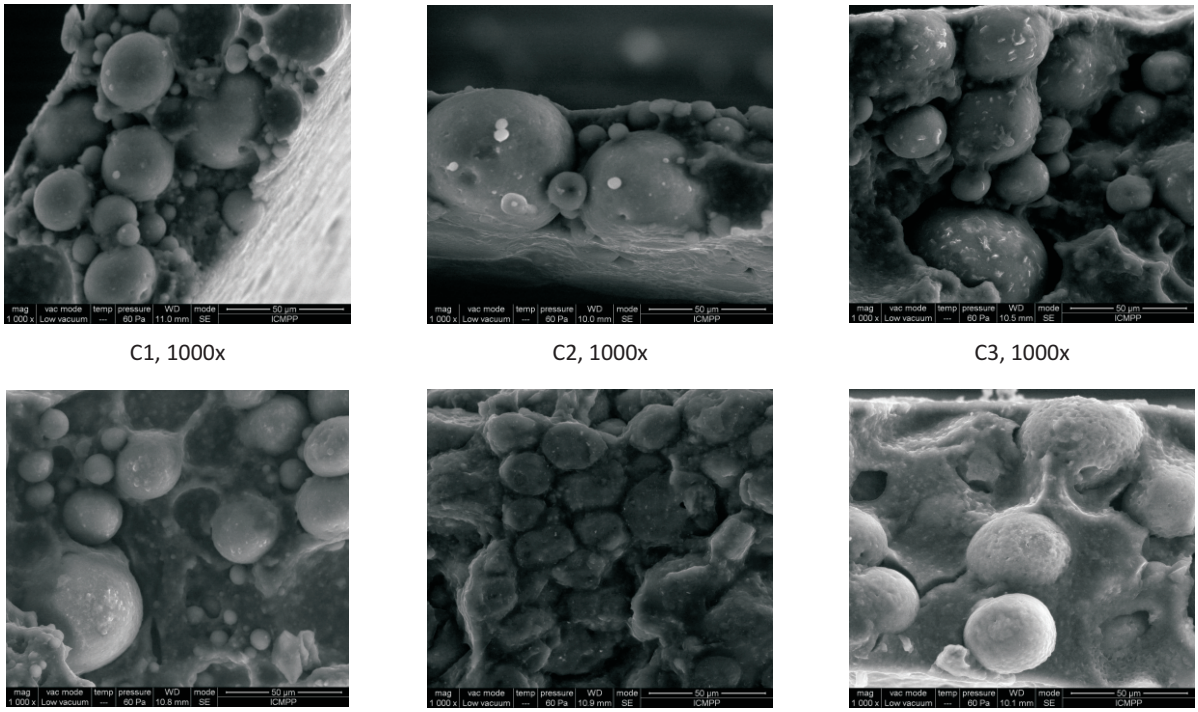
Se constată că atât dispersiile de cauciuc cloroprenic martor, care conţin cantităţi diferite de montmorilonit, cât şi cele modificate prin grefare chimică, cu cantităţi crescătoare de MMA, prezintă

polymodal particle size distribution. Analyzing the size distribution for sample C3, containing 7 parts montmorillonite/100 parts rubber, it can be seen that the largest particle population has sizes larger than 200 µm, while populations with sizes smaller than 100 µm are reduced, so that the distribution curve can be practically assimilated with the unimodal type. The same aspect is found for sample C5, which contains 4 parts montmorillonite and 15 parts MMA reported to rubber, except that the largest particle population has sizes smaller than 100 µm.

SEM images of the cross section of the film obtained from dispersions C1-C6 are presented in Figure 4.

distribuţii polimodale ale dimensiunilor particulelor. Din analiza distribuţiei dimensiunilor pentru proba C3, care conţine 7 părţi montmorilonit la 100 părţi cauciuc, se observă că populaţia cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mari de 200 µm, în timp ce populaţiile cu dimensiuni mai mici de 100 µm sunt reduse, astfel încât curba de distribuţie poate fi practic asimilată cu tipul unimodal. Acelaşi aspect se constată şi pentru proba C5, care conţine 4 părţi montmorilonit şi 15 părţi MMA raportate la cauciuc, cu diferenţa că populaţia cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mici de 100 µm.

Imaginile SEM ale secţiunilor transversale ale peliculelor obţinute din dispersiile C1-C6 sunt prezentate în Figura 4.



C1, 1000x C2, 1000x C3, 1000x

C4, 1000x C5, 1000x C6, 1000x

Figure 4. SEM images of cross sections of films obtained from dispersions C1-C6
Figura 4. Imagini SEM cu secţiunile transversale ale peliculelor obţinute din dispersiile C1-C6

The samples C1-C3, which contain non-grafted polychloroprene, but have 2, 4, and 7% montmorillonite, respectively, present a globular morphology, consisting of large spherical particles (tens of microns). However, non-structured material can be also observed. Montmorillonite dispersed

Probele C1-C3, care conţin cauciuc policloroprenic negrefat, dar au 2, 4, respectiv 7% montmorilonit, prezintă morfologie de tip globular, constituită din particule sferice mari (zeci de microni). Se observă însă şi material nestructurat. Atât în particulele sferice, cât şi în materialul nestructurat

aggregates are present both in spherical particles and in the unstructured material.

SEM images for the sections of films obtained from C4-C6 dispersions are also presented in Figure 4. Their morphology is also globular, but the spherical particles are more finely dispersed. The particles present an obvious coalescence, resulting in globules of hundreds of microns distributed in a matrix of non-structured material. The spherical particles and the non-structured material contain dispersed aggregates consisting of montmorillonite.

The presence of montmorillonite is also proved by EDX spectra, which present an absorption specific to elements from which the clay is made: Na, Si, Al.

Energy dispersive X-ray spectra allow, based on characteristic emission energies, the identification of elements present into the micro-area examined with secondary electrons. The total number of captured impulses characteristic to an element is proportional to its amount in the area. Thus the existing elements and their concentration are identified. Figure 5 shows the presence of montmorillonite for the C6 sample.

există agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Imaginile SEM ale suprafeţelor secţiunilor filmelor obţinute din dispersiile C4-C6 sunt prezentate tot în Figura 4. Morfologia acestora este tot de tip globular, dar particulele sferice sunt mai fin dispersate. Particulele prezintă coalescenţă evidentă, care dă naştere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite într-o matrice de material nestructurat. Particulele sferice şi materialul nestructurat conţin agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Prezenţa montmorilonitului este evidenţiată şi de spectrele EDX, care prezintă absorbţie specifică elementelor din care este constituită argila: Na, Si, Al.

Spectrele de raze X dispersive în energie permit, pe baza energiilor emisiilor caracteristice, identificarea elementelor componente din microaria examinată cu electroni secundari. Numărul total al impulsurilor captate caracteristice unui element este proporţional cu cantitatea în care se găseşte în zonă. Astfel se identifică elementele existente şi concentraţia acestora. Figura 5 evidenţiază prezenţa montmorilonitului pentru proba C6.

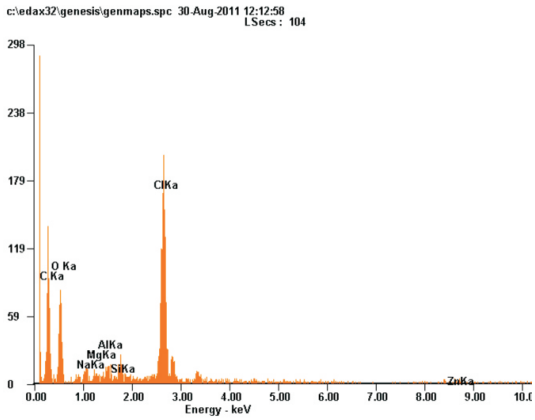


Figure 5. EDX spectrum for C6 sample
Figura 5. Spectrul EDX al probei C6

Bonding Capacities

Bonding capacities were determined for the dispersions C1-C6, as well as for those containing the usual additives to optimize the adherence: colophony resin, cross-linking agent DESMODUR RE and their mixture in equal amounts in the ratios given in the experimental part.

Dispersions C1-C5 containing the resin, cross-linking agent or their mixture contain small amounts of

Capacitatea de lipire

S-a determinat capacitatea de lipire a dispersiilor C1-C6, precum şi a celor care conţin aditivii obişnuiţi pentru îmbunătăţirea aderenţei: răşină colofonică, agent de reticulare DESMODUR RE şi combinaţia acestora în cantităţi egale în proporţiile precizate în partea experimentală.

Dispersiile C1-C5 ce conţin răşina, agentul de reticulare sau combinaţia acestora conţin cantităţi mici

VOCs: 2.14% toluene for those containing resin, 3.48% ethyl acetate for the ones that contain triisocyanate and 5.36% toluene and ethyl acetate for those containing the mixture of additives. Compared with the VOCs content of solvent-based adhesives – 75-80% – these amounts are negligible.

The peeling resistances of dispersions from Table 1, as well as of those containing the usual adhesion improver additives of polychloroprene, are presented in Tables 5-10, but only for the amount specified, the other two ratios giving practically the same values.

de COV: 2,14% toluen pentru cele care conţin răşină, 3,48% acetat de etil pentru cele care conţin triizocianat şi 5,36% toluen şi acetat de etil pentru cele care conţin amestec de aditivi. În comparaţie cu conţinutul de COV al adezivilor pe bază de solvent – 75-80% – aceste cantităţi sunt neglijabile.

Rezistenţele la desprindere ale dispersiilor din Tabelul 1, precum şi ale celor care conţin aditivi pentru optimizarea aderenţei policloroprenului sunt prezentate în Tabelele 5-10, dar doar pentru cantitatea precizată, celelalte două proporţii dând practic aceleaşi valori.

Table 5: Peeling resistance, N/mm, for C1 dispersion and C1 with additives
Tabelul 5: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C1 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C1 + 5% resin *C1 + 5% răşină*	1.6	0.4	1.8	1.9	2.0	0.7 (SyLb)
C1 + 5% DESMODUR RE	1.0	0.2	1.8	1.0	0.8	0.5 (SyLb)
C1 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C1 + 5% răşină + 5% DESMODUR RE*	1.0	0.3	1.3	1.3	1.4	0.3 (SyLb)

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 6: Peeling resistance, N/mm, for C2 dispersion and C2 with additives
Tabelul 6: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C2 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C2	1.0	0.4	1.6	1.4	2.8	0.9
C2 + 5% resin *C2 + 5% răşină*	1.2	0.5	2.2	3.5	2.8	1.0
C2 + 5% DESMODUR RE	2.0	0.6	2.5	2.3	2.1	1.7
C2 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C2 + 5% răşină + 5% DESMODUR RE*	1.7	0.8	2.7	2.5	3.1	1.0

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 7: Peeling resistance, N/mm, for C3 dispersion and C3 with additives
Tabelul 7: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C3 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C3	1.6	0.3	0.4	1.2	1.6	0.1
C3 + 5% resin *C3 + 5% răşină*	4.2	0.3	2.5	4.3	3.1	0.8

Table 7: Continued
Tabelul 7: Continuare

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C3 + 5% DESMODUR RE	3.0	0.4	2.3	2.0	1.9	0.9
C3 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C3 + 5% răşină + 5% DESMODUR RE*	3.9	0.3	1.7	2.7	2.3	0.9

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 8: Peeling resistance, N/mm, for C4 dispersion and C4 with additives
Tabelul 8: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C4 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C4	3.1	0.2	2.4	1.5	3.8	0.1
C4 + 5% resin *C4 + 5% răşină*	3.6	0.4	2.2	5.2	3.7	1.4
C4 + 5% DESMODUR RE	2.6	2.0	2.5	2.6	2.7	1.0
C4 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C4 + 5% răşină + 5% DESMODUR RE*	5.9	0.5	3.4	5.3	5.3	0.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 9: Peeling resistance, N/mm, for C5 dispersion and C5 with additives
Tabelul 9: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C5 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C5	3.3	0.8	2.4	1.5	2.8	0.8
C5 + 5% resin *C5 + 5% răşină*	3.7	1.4	2.6	5.4	3.9	1.7
C5 + 5% DESMODUR RE	3.6	2.0	2.9	3.6	4.7	2.0
C5 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C5 + 5% răşină + 5% DESMODUR RE*	5.9	3.5	3.4	5.3	5.3	3.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 10: Peeling resistance, N/mm, for C6 dispersion and C6 with additives
Tabelul 10: Rezistenţa la desprindere, N/mm, pentru dispersia C6 simplă şi cu aditivi

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C6	3.1	0.4	2.4	1.9	3.8	0.3
C6 + 5% resin *C6 + 5% răşină*	3.9	0.9	2.9	4.2	4.7	1.4

Table 10: Continued
Tabelul 10: Continuare

Dispersion/Support *Dispersie/Suport*	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C6 + 5% DESMODUR RE	3.6	3.0	3.5	3.6	3.7	2.1
C6 + 5% resin + 5% DESMODUR RE *C6 + 5% rășină + 5% DESMODUR RE*	6.4	4.5	4.4	5.7	5.9	3.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – şpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Dispersions C1-C3 give low peeling resistance values. They are slightly increased by the adherence improving agents, by increasing conditioning time at room temperature, by conditioning at 50°C, but get even higher when conditioning is done at 70°C. The highest values were obtained for sample containing 4 g montmorillonite/100 g rubber in the presence of the mixture of agents when conditioning is done for 168 h at room temperature (2.8 N/mm), or in the absence of additives (1.7 N/mm). The lowest values were obtained for all pairs of substrates when the sample contained 8 g montmorillonite/100 g rubber.

Dispersions C4-C6, containing 4 g montmorillonite/100 g and grafted rubber have higher bonding capacities than those obtained from C2, in which rubber is not grafted, for all types of substrate pairs and for situations where conditioning was done. Thus, for samples grafted using the minimum amount of monomer, none of the resistance values is below 1 N/mm and the maximum value is 5.3 N/mm for the sample containing the mixture of adherence improving agent and for St/St pair conditioned for 168 h at room temperature; for samples grafted with a higher amount, values do not decrease below 1.3 N/mm and the maximum value is 5.9 N/mm, while for the maximum amount of monomer values are not lower than 5.7 N/mm and the maximum value is 3.5 N/mm for St/SL pair conditioned for 24 h at room temperature.

Grafting with methyl methacrylate of the samples having this composition has as result an increase in peeling resistance, which increases with the amount of monomer used.

Dispersiile C1-C3 dau valori mici pentru rezistenţele la desprindere. Acestea sunt mărite puţin de agenţii de optimizare a aderenţei, de mărirea timpului de condiţionare la temperatura camerei, de condiţionarea şi la 50°C, dar sunt mai mari când condiţionarea se face şi la 70°C. Cele mai mari valori s-au obţinut pentru proba cu 4 g montmorilonit/100 g cauciuc în prezenţa amestecului agenţilor când condiţionarea se face 168 h la temperatura camerei (1,8 N/mm), sau în absenţa aditivilor (1,7 N/mm). Cele mai mici valori s-au obţinut, pentru toate perechile de suporturi, când proba conţine 8 g montmorilonit la 100 g cauciuc.

Dispersiile C4-C6, ce conţin 4 g montmorilonit/100 g cauciuc grefat au capacităţi de lipire mai mari decât cele obţinute din C2, în care cauciucul nu este grefat, pentru toate tipurile de perechi de suporturi şi situaţiile în care s-a făcut condiţionarea. Astfel, pentru probele grefate cu cantitatea minimă de monomer, niciuna dintre rezistenţe nu scade sub 1 N/mm, iar valoarea maximă este 2,3 N/mm pentru proba ce conţine amestecul de agenţi de optimizare a aderenţei şi pentru perechea St/St condiţionată 168 h la temperatura camerei; pentru cele grefate cu cantitatea mai mare, acestea nu scad sub 1,3 N/mm, iar valoarea maximă – 2,5 N/mm, iar pentru cantitatea maximă de monomer valorile nu scad sub 1,5 N/mm şi cea maximă este 3,5 N/mm pentru perechea St/SL condiţionată 24 h la temperatura camerei.

Grefarea cu metacrilat de metil a probelor cu această compoziţie conduce la mărirea rezistenţei la desprindere, care creşte odată cu cantitatea de monomer utilizată.

CONCLUSIONS

Polychloroprene was modified by chemical grafting with methyl methacrylate in the presence of benzoyl peroxide as initiator and in the presence of montmorillonite. The grafting is supported by the absence of monomer and polymethylmethacrylate from dispersions.

Decreasing of intensity of some bands from the polychloroprene spectrum, as well as the broadening and splitting of the C-C stretching band with increasing of monomer amount due to its superposition with the broad peak of polymethylmethacrylate ranging between 1260 and 1000 cm^{-1} assigned to C-O (ester) are evidences for grafting.

Increasing of particle size and of the width of their distribution when the amount of monomer increases demonstrate also the producing of grafting, the grafted chains acting as branches that impede the close packing of polychloroprene chains.

SEM images for the samples C1-C3, which contain non-grafted polychloroprene, but that have 2, 4, and 7% montmorillonite, respectively, present a globular morphology, consisting of large spherical particles (tens of microns). However, non-structured material can be also observed. Montmorillonite dispersed aggregates are present both in spherical particles and in the unstructured material. Morphology of C4-C6 dispersions is also globular, but the spherical particles are more finely dispersed. The particles present an obvious coalescence, resulting in globules of hundreds of microns distributed in a matrix of non-structured material. The spherical particles and the non-structured material contain dispersed aggregates consisting of montmorillonite.

Peeling resistance is low for dispersions C1-C3, but it can be increased by the usual polychloroprene adherence enhancers – colophony resin, DESMODUR RE and their mixture, the maximum value being 3.1 N/mm for St/C joint.

Grafting increases the peeling resistance, depending on the amount of monomer and types of substrates jointed. The highest value – 5.9 N/mm – was obtained for the highest amount of monomer and St/St joint, value required for solvent-based adhesives.

CONCLUZII

Policloroprenul a fost modificat prin grefare chimică cu metacrilat de metil în prezenţa peroxidului de benzoil ca iniţiator şi în prezenţa montmorilonitului. Grefarea este susţinută de absenţa monomerului şi a polimetacrilatului de metil din dispersii.

Reducerea intensităţii unor benzi din spectrul policloroprenului, precum şi lărgirea şi scindarea benzii de întindere C-C la creşterea cantităţii de monomer datorită suprapunerii acesteia cu maximul larg al polimetacrilatului de metil situat în domeniul 1260-1000 cm^{-1} atribuit C-O (legătură ester) reprezintă dovezi ale grefării.

Creşterea dimensiunii particulelor şi a lăţimii distribuţiei acestora când creşte cantitatea de monomer demonstrează, de asemenea, realizarea grefării, lanţurile grefate acţionând ca ramuri care împiedică împachetarea strânsă a lanţurilor policloroprenului.

Imaginile SEM pentru probele C1-C3, care conţin policloropren negrefat, dar au 2, 4, respectiv 7% montmorilonit, prezintă morfologie de tip globular, constituită din particule sferice mari (zeci de microni). Se observă însă şi material nestructurat. Atât în particulele sferice, cât şi în materialul nestructurat există agregate dispersate constituite din montmorilonit. Morfologia dispersiilor C4-C6 este tot de tip globular, dar particulele sferice sunt mai fin dispersate. Particulele prezintă coalescenţă evidentă, care dă naştere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite într-o matrice de material nestructurat. Particulele sferice şi materialul nestructurat conţin agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Rezistenţa la desprindere este scăzută pentru dispersiile C1-C3, dar se poate mări prin agenţi de optimizare a aderenţei – răşină colofonică, DESMODUR RE şi combinaţia acestora, valoarea maximă fiind 3,1 N/mm pentru îmbinarea St/C.

Grefarea măreşte rezistenţa la desprindere, în funcţie de cantitatea de monomer şi de tipurile de substraturi îmbinate. Cea mai mare valoare – 5,9 N/mm – a fost obţinută pentru cea mai mare cantitate de monomer şi pentru îmbinarea St/St, valoare impusă pentru adezivii pe bază de solvent.

The colophony resin increases the adherence, the highest value being 4.7 N/mm for St/L and the highest amount of monomer.

The effect of cross-linking agent is lower than that of the resin, but its mixture with resin gives the highest peeling resistances: 5.9 N/mm for St/St and 5.3 for St/Le and St/C, respectively, for the dispersion C6.

The obtained adhesives dispersions, and especially C5 and C6, are very adequate for manufacturing footwear resistant to high temperatures.

The performance of this waterborne contact adhesive was found to be comparable to that of solvent-based contact adhesives.

Acknowledgements

This research has been supported by the National Authority for Scientific Research of Romania, PNCDI II program.

Răşina colofonică măreşte aderenţa, cea mai mare valoare fiind 4,7 N/mm pentru St/L şi pentru cea mai mare cantitate de monomer.

Efectul agentului de reticulare este mai redus decât cel al răşinii, dar combinaţia acestuia cu răşina conferă cele mai mari valori ale rezistenţei la desprindere: 5,9 N/mm pentru St/St şi 5,3 pentru St/L, respectiv, St/C pentru dispersia C6.

Dispersiile adezive obţinute, mai ales C5 şi C6, sunt adecvate pentru fabricarea încălţămintei rezistente la temperaturi mari.

Performanţele acestor adezivi de contact pe bază de apă sunt comparabile cu cele ale adezivilor de contact pe bază de solvent.

Mulţumiri

Această lucrare de cercetare a fost sprijinită de Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică din România, program PNCDI II.

REFERENCES

1. Harshorn, S.R., Structural Adhesives: Chemistry and Technology, Plenum Press, New York, **1986**.
2. Pizzi, A., Mittal, R.L., Handbook of Adhesives Technology, Dekker, **1994**.
3. Fujita, M., Kajiyama, M., Takemura, A., Ono, H., Mizumachi, H., Hayashi, S., *J. Appl. Polym.Sci.*, **1998**, 70, 771.
4. Schneberger, G.L., Selecting an Adhesive: Why and How in Adhesive Manufacturing, P.O. Nielsen, ed., Dekker, New York, **1983**.
5. Schields, J., Adhesives Handbook, chapter 1, 3rd Ed., Butterworths, London, **1984**.
6. Ferrandiz-Gomez, T., Fernandez-Garcia, J., Orgiles-Barcelo, A.C., Martin-Martinez, J.M., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1996**, 10, 833.
7. Archer, B., *Int. J. Adhesion Adhesives*, **1998**, 18, 15.
8. Kardan, M., *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 614.
9. Pereira, M. A., Iyer, R., US Patent No 5,476,896, **1995**.
10. Radhakrishnan, N., Periyakaruppan, P.R., Srinivasan, K.S.V., *J. Adhesion*, **1997**, 61, 27.
11. Xie, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 1733.
12. DiStefano, F.V., US Patent No 5,264,467, **1993**.
13. Patel, V., WO200110968-A, **2001**.
14. Robbins, J., *Adhesives & Sealants Industry*, **2003**, 10, 2, 30.
15. Patel, V., Wuerch, D.W., US Patent No 6,086,997, **2000**.
16. Kuraray Co Ltd, JP2004346183-A, **2004**.
17. Chumsamrong, P., Monprasit, O., *J. Sci. Techol.*, **2007**, 14, 3, 269-276.
18. Zhang, K., Huang, C.B., Shen, H.F., Chen, H.Q., *J. Adhesives*, **2012**, 88, 2, 119-133.
19. Aicakogyo Co Ltd, JP2004352876-A, 2004.

20. Varghese, L.A., Thachil, E.T., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2004**, 18, 181.
21. Zheleva, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012,** 12, 3, 201-214.
22. SR EN 1392:2006 "Adhesives for leather and footwear materials - Solvent-based and dispersion adhesives - Testing of bond strength under specified conditions", **2006**.
23. EN 1391 "Adhesives for leather and footwear materials. Methods for evaluating the bondability of materials. Minimum requirements and material classification", **1998**.
24. EN 15307:2007 "Adhesives for leather and footwear materials – Sole-upper bonds – Minimum strength requirements", **2007**.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCEȚARII

PROGRAMUL CAPACITĂŢI - SUBPROGRAMUL "COOPERĂRI BILATERALE - PROGRAMUL DE COOPERARE BILATERALĂ ROMÂNIA – AUSTRIA"

Scop

Acordul de cooperare ştiinţifică şi tehnologică semnat între Guvernul României – Ministerul Educaţiei Naţionale (MEN) şi guvernul Austriei – Ministerul Federal de Ştiinţă şi Cercetare (BMWF) are ca scop consolidarea cooperării ştiinţifice între România şi Austria prin finanţarea mobilităţii cercetătorilor din cele două ţări.

Buget

Valoarea estimată a bugetului competiţiei este de **600.000 lei**.

Durată

Durata unui proiect este de **maxim 24 luni** şi este cuprinsă între ianuarie 2014 şi decembrie 2015.

Termen limită

Cererile de finanţare se depun într-o singură etapă, la sediul UEFISCDI, atât în format tipărit, cât şi în format electronic până la data de **30.04.2013**.

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

FAMELAB - COMPETIŢIA INTERNAŢIONALĂ DE COMUNICARE A ŞTIINŢEI

Unitatea Executivă pentru Finanţarea Învăţământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării şi Inovării susţine, în calitate de partener, cea de-a **VI-a ediţie a competiţiei FameLab România!**

FAMELAB este o competiţie internaţională de comunicare a ştiinţei care se desfăşoară în peste 20 de ţări din Europa, Orientul Mijlociu, Asia şi Africa de Sud.

Competiţia se adresează tinerilor cu vârste cuprinse între **18 şi 35 de ani**, care doresc să-şi împărtăşească pasiunea pentru ştiinţă şi tehnologie cu un public mai larg şi intenţionează să-şi dezvolte abilităţile de comunicare**.**

Concurenţii selectaţi atât în urma preselecţiilor regionale, cât şi a competiţiei online, vor intra în finala naţională care va avea loc în luna mai, în Bucureşti.

În vederea pregătirii pentru participarea la finala FameLab, concurenţii selectaţi vor participa la un **stagiu obligatoriu de pregătire în domeniul comunicării ştiinţei** (27-28 aprilie, Bucureşti). Stagiul de pregătire se va desfăşura în limba engleză.

Câştigătorul FameLab România va concura în **finala internaţională a Cheltenham Science Festival** care va avea loc în Marea Britanie, în perioada **4-9 iunie 2013**. Prezentarea din cadrul finalei FameLab International va trebui să fie susţinută în limba engleză.

Marele premiu va consta într-o **călătorie în Marea Britanie, cu toate cheltuielile acoperite**, oferită de către British Council câştigătorului pentru a reprezenta România la competiţia internaţională FameLab, din cadrul Cheltenham Science Festival, în perioada 4-9 iunie 2013.

Concurenţii clasaţi pe primele trei poziţii în cadrul competiţiei online şi a preselecţiilor regionale vor participa la un **stagiu obligatoriu de pregătire în domeniul comunicării ştiinţei**. Stagiul de pregătire va fi susţinut de către o echipă

formată din experţi din Marea Britanie şi România, iar costurile de participare vor fi suportate de către organizatori.

Organizaţiile din domeniul ştiinţei şi tehnologiei care sunt parteneri ai British Council în organizarea competiţiei FameLab România vor oferi **premii** câştigătorului competiţiei, ocupanţilor locului al II-lea şi al III-lea, precum şi un premiu special pentru **cea mai bună prezentare a unui proiect tehnologic**.

Mai multe informaţii: http://www.britishcouncil.org/ro/romania-science-famelab-competition-2013.htm

GRANTURI EEA ŞI GRANTURI NORVEGIENE

Granturile EEA (European Economic Area) sunt finanţate în comun de către Islanda, Liechtenstein şi Norvegia şi asigura finanţare pentru proiecte de dezvoltare socială şi economică în 15 ţări europene, printre care şi România. Norvegia oferă finanţare pentru proiecte de dezvoltare socială şi economică în Europa centrală şi de Sud, atât prin granturi EEA, cât şi prin granturi norvegiene. Finanţarea este alocată între ţări pe baza populaţiei acestora şi PIB-ul pe cap de locuitor. În perioada 2009-2014, domeniile de finanţare se încadrează în următoarele arii principale:

Granturi EEA:

- Managementul şi protecţia mediului
- Schimbări climatice şi energie regenerabilă
- Societatea civilă
- Dezvoltare umană şi socială
- Protejarea patrimoniului cultural
- Cercetare şi burse

Granturi norvegiene:

- Captarea şi stocarea carbonului
- Inovare industrială pe baze ecologice
- Muncă decentă şi dialog tripartit
- Cercetare şi burse
- Dezvoltare umană şi socială
- Justiţie şi afaceri interne

Mai multe informaţii: www.eeagrants.org, www.norwaygrants.org

WORKSHOP-URI EXPLORATORII ESF - APEL PROPUNERI 2013

Se pune accent pe promovarea întâlnirilor care au ca scop deschiderea de noi direcţii în cercetare sau explorarea domeniilor de cercetare emergente cu impact potenţial asupra noilor evoluţii în domeniul ştiinţei. Propunerile ar trebui să demonstreze, de asemenea, potenţialul de a iniţia acţiuni de follow-up. Propunerile vor fi evaluate pe baza potenţialului de a realiza inovaţii şi de a pune bazele unor noi domenii de cercetare şi/sau aplicaţii inovatoare, sau de a schimba paradigmele.

Apelul este deschis pentru propuneri din toate domeniile ştiinţifice.

Premiile pentru Workshop-uri exploratorii ESF sunt destinate întâlnirilor de discuţii restrânse, interactive şi orientate spre rezultate, de minim 15, maxim 30 de participanţi şi ridicându-se la valoarea maximă de 15000 EUR. Premiile sunt pentru workshop-urile ce vor avea loc în anul calendaristic 2014 (1 februarie - 31 decembrie).

Data limită de primire a propunerilor: **18 aprilie 2013** (16:00 CET).

Mai multe informaţii: http://www.esf.org/workshops

ÎN SPRIJINUL IMM

APEL ERA-IB-2 2013
"BIOTEHNOLOGIE INDUSTRIALĂ PENTRU EUROPA: O ABORDARE INTEGRATĂ"

După lansarea a trei apeluri transnaţionale pentru propuneri de proiecte de cercetare în domeniul biotehnologiei industriale, la 1 februarie 2013, în cadrul ERA-IB2, a fost lansat al 4-lea apel transnaţional 'Biotehnologie industrială pentru Europa: o abordare integrată'.

Obiective

Obiectivul principal al apelului este de a stimula participarea în proiecte transnaţionale de cercetare a echipelor de cercetare care activează în domeniul biotehnologiei industriale, pentru a contribui la crearea bio-economiei europene bazată pe cunoaştere (KBBE), temă a Programului Cadru 7 al Uniunii Europene. Prin finanţarea acestui apel, organizaţiile vor contribui la o mai puţină fragmentare a resurselor şi la o dezvoltare a reţelelor transnaţionale. Parteneriatele transfrontaliere sunt obiective importante pentru a realiza alternative durabile la produsele pe bază de petrol.

În acelaşi scop, partenerii din EuroTransBio (ETB) participă la cel de-al patrulea apel ERA-IB. ETB s-a remarcat ca instrument de finanţare preferat pentru întreprinderile mici şi mijlocii care colaborează în domeniul biotehnologiilor moderne.

Tematici

Tematicile lansate în cadrul apelului sunt:

1. Sisteme enzimatice îmbunătăţite pentru bioprocese inovative;
2. Microorganisme îmbunătăţite prin inginerie metabolică şi inginerie genetică, noi abordări ale sistemelor biologice;
3. Procese inovative down-stream;
4. Procese de fermentaţie şi biocatalitice noi pentru obţinerea de produse chimice inovative, inclusiv bio-monomeri, oligomeri şi polimeri;
5. Produse cu valoare adăugata obţinute prin procesare biologică (ce cuprinde separare şi conversie) a biomasei, inclusiv din fluxuri laterale şi alte surse regenerabile de carbon;
6. Produse inovative din culturi de celule vegetale şi animale.

Finanţare şi durată

Apelul este finanţat din fondurile naţionale ale ţărilor participante. Proiectele vor fi finanţate pe o perioadă de **maxim 3 ani**.

Eligibilitate

Echipele de cercetare care aplică pentru finanţare trebuie să fie eligibile conform regulilor naţionale de finanţare ale ţărilor din care fac parte. Consorţiul trebuie să cuprindă minim 3 şi maxim 8 parteneri eligibili din cel puţin 3 ţări participante la apelul comun.

Termen limită

Depunerea propunerilor de proiecte se va face în două etape. Termenul limită pentru depunerea pre-propunerilor de proiect este **26 martie 2013**. Termenul limită pentru depunerea propunerilor de proiect este **28 iunie 2013**.

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

APEL ERA-NET SUSFOOD 2013
"SUSTAINABLE FOOD PRODUCTION AND CONSUMPTION"

Scop

Obiectivul apelului este de a intensifica colaborarea şi coordonarea între activităţile de cercetare naţionale din domeniul producerii de alimente şi al consumului în mod sustenabil. Scopul strategic este de a consolida şi întări cooperarea între ţările membre UE şi statele asociate pentru a maximiza contribuţia cercetării la dezvoltarea unui sistem alimentar sustenabil plecând de la producţie şi până la consum. Scopul SUSFOOD include întregul lanţ de aprovizionare, cu accent pe sustenabilitatea lanţului alimentar dincolo de poarta fermei. Nivelul fermei este luat în considerare doar dacă are impact direct asupra sustenabilităţii altor etape ulterioare de pe filieră. SUSFOOD promovează abordările multidisciplinare, de la biologie şi până la ingineria alimentară, ştiinţe sociale şi tinde spre următoarele obiective socio-economice şi de mediu:

- să dezvolte sistemul alimentar sustenabil de la producţie până la consum, să crească sustenabilitatea producerii de hrană în acelaşi timp cu reducerea pierderilor pe lanţul de aprovizionare şi limitarea impactului asupra mediului;
- să îmbunătăţească calitatea vieţii prin creşterea calităţii hranei în mod sustenabil şi să asigure fezabilitatea lanţului de aprovizionare cu alimente;
- să încurajeze comportamentul unui consum sustenabil şi alegerea produselor alimentare;
- să dezvolte competitivitatea şi creşterea economică în industria alimentară europeană cu atenţie sporită pentru întreprinderile mici şi mijlocii.

Apelul cuprinde **două secţiuni**:

1. Secţiunea "Cercetare" - pentru proiecte la care consorţiul este format doar din organizaţii de cercetare;
2. Secţiunea "Cercetare şi Inovare" - pentru proiecte la care consorţiul este format din organizaţii de cercetare şi obligatoriu agenţi economici privaţi.

Buget

Bugetul apelului este de 9,422 milioane de euro. Apelul este finanţat din fondurile naţionale ale ţărilor participante (25 de parteneri din 16 ţări europene). Proiectele vor fi finanţate pe o perioadă de **maxim 3 ani.** Consorţiul trebuie să cuprindă **minim 3 ţări participante** la apelul comun.

Termen limită

Depunerea propunerilor de proiecte se face în **două etape**. **Termenul limită** pentru depunerea **pre-propunerilor** de proiecte este **3 mai 2013, 3 pm CET**, iar termenul limită pentru depunerea **propunerilor** de proiecte este **1 octombrie 2013, 3 pm CET**.

Tematici

Tematicile lansate în cadrul apelului sunt:

1. Îmbunătăţirea strategiilor privind inputurile şi pierderile de pe lanţ cu scopul de a creşte eficienţa utilizării

resurselor şi pentru a oferi valoare adăugată produselor alimentare şi procesării, producerea lor bazată pe reducerea resurselor primare (energie, apă etc.) din lanţul alimentar;

2. Inovarea în domeniul tehnologiilor de prelucrare a produselor alimentare şi a produselor alimentare pentru a sprijini un lanţ alimentar sustenabil;

3. Înţelegerea comportamentului consumatorilor pentru a încuraja o alegere (mai) sustenabilă a hranei.

Mai multe informaţii: http://www.uefiscdi.gov.ro/, https://www.susfood-era.net

APEL AAL 2013

A fost deschis apelul transnaţional pentru propuneri de proiecte în parteneriat internaţional, în cadrul Programului AAL cu tema „**ICT-based Solutions for Supporting Occupation in Life of Older Adults**".

Scop

Obiectivul apelului numărul 6 este de a stimula dezvoltarea soluţiilor utilizând tehnologii informatice şi ale comunicaţiilor pentru susţinerea şi gestionarea activităţilor la locul de muncă a persoanelor vârstnice (la birou, într-o fabrică sau oricare alt mediu de lucru), inclusiv activităţi sociale, voluntare sau plătite, păstrând în acelaşi timp sănătatea şi motivaţia persoanelor de a rămâne active.

Finanţare şi eligibilitate

Apelul este finanţat din fonduri europene şi fonduri naţionale ale ţărilor participante care sprijină participarea în proiecte comune de cercetare. Instituţiile care solicită finanţare trebuie să fie eligibile conform regulilor naţionale de finanţare ale ţărilor din care fac parte.

Pot participa parteneri de tipul: companii (IMM-uri, întreprinderi mari), organizaţii de cercetare (institute de cercetare, universităţi etc.).

Termen limită

Termenul limită pentru trimiterea propunerilor este **30 aprilie 2013, 17:00 CET**.

Mai multe informaţii: http://www.uefiscdi.gov.ro/, http://www.aal-europe.eu/launch-of-call-6/

CLUSTER EUREKA ITEA 2

Clusterul EUREKA ITEA 2 anunţă deschiderea Apelului 8 pentru depuneri de proiecte. ITEA 2 stimulează şi asistă proiectele de cercetare-dezvoltare-inovare (CDI), aflate în faza precompetitivă, care aduc excelenţă pentru sectorul european de servicii şi sisteme software-intensive. Termenul de depunere pentru forma scurtă este **24 mai 2013** (17:00 CET).

Mai multe informaţii: http://www.uefiscdi.gov.ro/, http://www.itea2.org/

EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAŢIONALE

THE XXXII CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES (IULTCS) 29-31 MAY 2013, ISTANBUL, TURKEY

AL XXXII-LEA CONGRES AL UNIUNII INTERNAŢIONALE A SOCIETĂŢILOR TEHNICIENILOR ŞI CHIMIŞTILOR PIELARI (IULTCS) 29-31 MAI 2013, ISTANBUL, TURCIA

The XXXII International Congress of IULTCS will take place on May 29-31, 2013, at the five star hotel Sheraton Istanbul Maslak Hotel and Congress Center and focuses on the latest developments regarding various aspects of leather processing science and technology. The President of the Congress, Prof. Dr. Nuray UZUNÖREN, anticipates that "the 2013 IULTCS Istanbul Congress will be a rewarding platform of exchange for Turkish participants and IULTCS members from all around the world. The event will not simply be a reiteration of past IULTCS meetings, but will also offer all participants and attendees a great opportunity to experience Istanbul's rich history, astonishing beauty and vibrant life."

The main topics and objectives of the Congress will be:

- Fundamental Research in Leather Technologies;
- New Developments in Chemical Products for the Tanning Industry;
- Clean Innovative Technologies in Leather Making;
- Waste Products and By-products;
- Use of Advanced Techniques for Leather Analysis;

Al 32-lea Congres Internaţional IULTCS va avea loc în perioada 29-31 mai 2013, la hotelul de cinci stele Sheraton Istanbul Maslak Hotel and Congress Center şi se va axa pe cele mai recente dezvoltări privind diferite aspecte ale ştiinţei şi tehnologiei de prelucrare a pielii. Preşedinta Congresului, Prof. Dr. Nuray Uzunören, anticipează că "Congresul IULTCS din 2013 din Istanbul va constitui o platformă de schimb satisfăcătoare pentru participanţii din Turcia, precum şi pentru membrii IULTCS din întreaga lume. Evenimentul nu va reprezenta doar o reiterare a reuniunilor IULTCS anterioare, ci va oferi tuturor participanţilor o mare oportunitate de a cunoaşte istoria bogată a oraşului Istanbul, frumuseţea sa uimitoare şi viaţa vibrantă."

Principalele tematici şi obiective ale Congresului vor fi:

- Cercetare fundamentală în tehnologiile de prelucrare a pielii;
- Noi dezvoltări în produse chimice pentru industria de tăbăcire;
- Tehnologii ecologice şi inovatoare de fabricare a pielii;
- Deşeuri şi sub-produse;
- Utilizarea unor tehnici avansate pentru analiza pielii;

- Machinery Developments in Leather Industry;
- Future of Leather Technologies and Environment.

For more information regarding the Congress, visit http://www.iultcs2013.org/.

- Dezvoltarea utilajelor în industria de pielărie;
- Viitorul tehnologiilor de prelucrare a pieilor şi al mediului.

Pentru mai multe informaţii cu privire la Congres, vizitaţi http://www.iultcs2013.org/.

THE XXXVTH INTERNATIONAL CONGRESS ON TECHNOLOGY IN THE FOOTWEAR INDUSTRY (CALZATECNIA 2013) "FLEXIBLE PROCESSES IN THE FOOTWEAR INDUSTRY" 5 OCTOBER 2013, LEÓN, GUANAJUATO, MÉXICO

AL XXXV-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL AL TEHNOLOGIEI ÎN INDUSTRIA ÎNCĂLŢĂMINTEI (CALZATECNIA 2013) "PROCESE FLEXIBILE ÎN INDUSTRIA ÎNCĂLŢĂMINTEI" 5 OCTOMBRIE 2013, LEON, GUANAJUATO, MEXIC

CALZATECNIA

CIATEC, A.C., an institution from the Public Research Centers' System of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (National Science and Technology Council - CONACYT), invites entrepreneurs and footwear technicians that could contribute their technical expertise on the topics selected for the forthcoming XXXV International Congress on Technology in the Footwear Industry (CALZATECNIA 2013), with the core subject: "FLEXIBLE PROCESSES IN THE FOOTWEAR INDUSTRY". CALZATECNIA gathers entrepreneurs, technology experts and professionals from the footwear industry, interested in learning the latest breakthroughs in Innovation and Technology Development. CALZATECNIA aims to share relevant, non-commercial objective information provided by well-known international experts. For this edition, CALZATECNIA's technical committee calls for people interested in presenting papers and case studies on the following:

- Workforce with flexible skills;
- Using technology and systems in flexible manufacturing processes;
- Collaborative strategies.

Abstracts can be submitted by April 12, 2013, and full papers by May 17, 2013. For more information visit http://www.calzatecnia.com.mx/.

CIATEC, A.C., instituţie din sistemul de centre publice de cercetare al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie - CONACYT, invită antreprenorii şi tehnicienii din domeniul încălţămintei care ar putea contribui prin competenţele lor tehnice la subiectele selectate pentru cel de al XXXV-lea Congres Internaţional al Tehnologiei în Industria Încălţămintei (CALZATECNIA 2013), având ca temă de bază "PROCESE FLEXIBILE ÎN INDUSTRIA ÎNCĂLȚĂMINTEI". CALZATECNIA reuneşte antreprenori, experţi în tehnologie şi profesionişti din industria de încălţăminte interesaţi de cele mai recente descoperiri în materie de inovaţie şi dezvoltare tehnologică. CALZATECNIA îşi propune să împărtăşească informaţii obiective, relevante, fără caracter comercial oferite de experţi de renume internaţional. Pentru această ediţie, comitetul tehnic CALZATECNIA solicită persoanelor interesate să prezinte lucrări şi studii de caz cu privire la următoarele:

- Forţă de muncă cu abilităţi flexibile;
- Utilizarea tehnologiei şi sistemelor în procese de fabricaţie flexibile;
- Strategii de colaborare.

Rezumatele pot fi trimise până la data de 12 aprilie 2013, iar lucrările in extenso, până la 17 mai 2013. Pentru mai multe informaţii vizitaţi http://www.calzatecnia.com.mx/.

THE 2013 SOCIETY OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS ANNUAL CONFERENCE
"LEATHER ISSUES IN THE 21ST CENTURY"
27 APRIL 2013, NORTHAMPTON, UNITED KINGDOM

CONFERINŢA ANUALĂ A SOCIETĂŢII TEHNOLOGILOR ŞI CHIMIŞTILOR PIELARI 2013
"PROBLEMELE INDUSTRIEI DE PIELĂRIE ÎN SECOLUL XXI"
27 APRILIE 2013, NORTHAMPTON, MAREA BRITANIE

The 116th edition of the Society of Leather Technicians and Chemists Conference, which will be held at the University of Northampton, Park Campus, on Saturday, the 27th of April 2013, focuses on issues the leather industry is facing today. Representatives of the most important companies in the leather field will be speaking on topics such as regulations on chemicals, sustainability, enzymes for leather processing, management, as well as the leather industry in the 21st century. For the detailed program of the SLTC Conference, visit http://www.sltc.org/conference.htm.

Cea de a 116-a ediţie a Conferinţei Societăţii Tehnologilor şi Chimiştilor Pielari (SLTC), care va avea loc la Universitatea din Northampton, Park Campus, sâmbătă, 27 aprilie 2013, se axează pe problemele cu care se confruntă astăzi industria de pielărie. Reprezentanţi ai celor mai importante companii din domeniul pielăriei vor ţine prelegeri pe teme precum reglementări referitoare la substanţele chimice, sustenabilitate, enzime pentru prelucrarea pielii, management şi industria de pielărie în secolul XXI. Pentru a consulta programul detaliat al conferinţei SLTC, vizitaţi http://www.sltc.org/conference.htm.

18TH INTERNATIONAL TECHNICAL FOOTWEAR CONGRESS
"SOCIAL RESPONSIBILITY: A CHALLENGE FOR THE FOOTWEAR INDUSTRY"
13-16 NOVEMBER 2013, GUANGZHOU & DONGGUAN, CHINA

AL 18-LEA CONGRES TEHNIC INTERNAŢIONAL DE ÎNCĂLŢĂMINTE
"RESPONSABILITATEA SOCIALĂ: O PROVOCARE PENTRU INDUSTRIA DE ÎNCĂLŢĂMINTE"
13-16 NOIEMBRIE 2013, GUANGZHOU & DONGGUAN, CHINA

The footwear market is facing global changes and the last years have seen a growing interest from markets and especially consumers, media and stakeholders for Social Responsibility (SR). SR might be a process of innovation based on social and environmental regards and could be a cost-effective opportunity for the Sustainable Development of the footwear industries. UITIC has entrusted the organization to the China Leather Industry Association (CLIA).

Piaţa de încălţăminte se confruntă cu schimbări la nivel global, iar în ultimii ani s-a observat un interes tot mai mare pentru Responsabilitatea Socială (SR) din partea pieţelor şi, mai ales, a consumatorilor, a mass-mediei şi a părţilor interesate. SR ar putea fi un proces de inovare bazat pe aspecte sociale şi de mediu şi ar putea fi o oportunitate convenabilă din punctul de vedere al costului pentru dezvoltarea durabilă a industriilor de încălţăminte. UITIC a încredinţat organizarea congresului Asociaţiei Industriei de Pielărie din China (CLIA).

Sessions:

- Product Innovation;
- Process Innovation;
- Working Conditions and Human Resources;
- Consumers and Customers;
- Business Practices and Social Responsibility Implementation.

Abstracts can be submitted until May 15th 2013. For more information, visit http://uitic-congress.chinaleather.org.

Sesiuni:

- Inovare de produs;
- Inovare de proces;
- Condiţii de muncă şi resurse umane;
- Consumatori şi clienţi;
- Practici de afaceri şi implementarea responsabilităţii sociale.

Se pot trimite rezumate până la data de 15 mai 2013. Pentru mai multe informaţii, vizitaţi http://uitic-congress.chinaleather.org.

8TH CONFERENCE ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF ENERGY, WATER AND ENVIRONMENT SYSTEMS 22-27 SEPTEMBER, 2013, DUBROVNIK, CROATIA

A OPTA CONFERINŢĂ PRIVIND DEZVOLTAREA DURABILĂ A SISTEMELOR ENERGETICE, DE APĂ ŞI DE MEDIU 22-27 SEPTEMBRIE 2013, DUBROVNIK, CROAŢIA

The Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES) Conference is an event devoted to scientists, engineers, policy makers, students and other interested parties in the field of sustainable development. The SDEWES Conference is organized by the University of Zagreb and Instituto Superior Tecnico - Lisbon and under the patronage of European Commission, DG RTD, FP INCO Programme - Brussels and other partner institutions, organisations and networks.

The SDEWES Conference is dedicated to the improvement and dissemination of knowledge on methods, policies and technologies for increasing the sustainability of development by for example de-coupling growth from natural resources and replacing them with knowledge based economy, taking into account its economic, environmental and social pillars, as well as methods for assessing and measuring sustainability of development, regarding energy, transport, water, environment and food production systems and their many combinations. Sustainability being also a perfect field for interdisciplinary and multi-

Conferinţa privind Dezvoltarea Durabilă a Sistemelor Energetice, de Apă şi de Mediu (SDEWES) este un eveniment dedicat oamenilor de ştiinţă, inginerilor, factorilor de decizie, studenţilor şi altor părţi interesate în domeniul dezvoltării durabile. Conferinţa SDEWES este organizată de Universitatea din Zagreb şi Instituto Superior Tecnico - Lisabona şi sub patronajul Comisiei Europene, al DG RTD, al Programului FP INCO - Bruxelles şi al altor instituţii, organizaţii şi reţele partenere.

Conferinţa SDEWES are ca scop îmbunătăţirea şi diseminarea cunoştinţelor privind metodele, politicile şi tehnologiile pentru creşterea durabilităţii dezvoltării, de exemplu, prin decuplarea creşterii economice de resursele naturale şi înlocuirea acestora cu economia bazată pe cunoaştere, ţinând cont de pilonii săi economici, ecologici şi sociali, precum şi de metodele de evaluare şi de măsurare a durabilităţii dezvoltării, în ceea ce priveşte energia, transporturile, apa, mediul şi sistemele de producţie alimentară şi combinaţiile acestora. Durabilitatea este un domeniu perfect pentru evaluare interdisciplinară şi multiculturală a

cultural evaluation of complex systems, the SDEWES Conference has during the first decade of the 21st century become a significant venue for researchers in those areas to meet, and originate, discuss, share, and disseminate new ideas.

The details about the Conference (important dates, conference fee, accommodation, contact addresses, etc.) can be found on the web site: http://www.dubrovnik2013.sdewes.org.

sistemelor complexe, prin urmare, Conferinţa SDEWES a devenit, în primul deceniu al secolului XXI, un cadru important pentru cercetătorii din aceste domenii pentru a se întâlni şi a iniţia, discuta şi disemina idei noi.

Detalii despre Conferinţă (termene limită importante, taxa pentru conferinţă, cazare, adrese de contact etc.) pot fi găsite pe site-ul: http://www.dubrovnik2013.sdewes.org.

THE 22ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ECOLOGY & SAFETY
7–11 JUNE 2013, SUNNY BEACH, BULGARIA

AL 22-LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL PRIVIND ECOLOGIA ŞI SIGURANŢA
7-11 IUNIE 2013, SUNNY BEACH, BULGARIA

The Twenty-second Annual International symposium Ecology and Safety: For a Cleaner and Safer World will be held on 7-11 June 2013 at the Sunny Beach resort, Bulgaria. Papers can be submitted on the following main topics:

- Energy, Climate and Global Security in the 21st Century;
- Ecology of Air, Soil and Water;
- Health and Safety;
- Civil Protection and Disaster Management.

For more information regarding sub-topics, important deadlines, fees and conference programme, visit http://www.sciencebg.net.

Al 22-lea Simpozion Internaţional privind Ecologia şi Siguranţa: "Pentru o lume mai curată şi mai sigură" va avea loc în perioada 7-11 iunie 2013, în staţiunea Sunny Beach, Bulgaria. Se pot trimite lucrări care se încadrează în următoarele subiecte principale:

- Energie, climă şi securitatea globală în secolul XXI;
- Ecologia aerului, solului şi apei;
- Sănătate şi siguranţă;
- Protecţie civilă şi gestionarea dezastrelor.

Pentru mai multe informaţii cu privire la subiecte secundare, termene limită importante, taxe şi programul conferinţei, vizitaţi http://www.sciencebg.net.

THE 15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES
10–14 JUNE 2013, SUNNY BEACH, BULGARIA

AL 15-LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL AL MATERIALELOR, METODELOR ŞI TEHNOLOGIILOR
10-14 IUNIE 2013, SUNNY BEACH, BULGARIA

The Fifteenth Annual International Symposium Materials, Methods and Technologies will be held on 10-14 June, Sunny Beach resort, Bulgaria. Papers can be submitted on the following main topics:

- Materials;
- Methods and Tools for Innovation;
- Methods & Technologies.

For more information regarding sub-topics, important deadlines, fees and conference programme, visit http://www.sciencebg.net.

Al 15-lea Simpozion Internaţional al Materialelor, Metodelor şi Tehnologiilor va avea loc în perioada 10-14 iunie, în staţiunea Sunny Beach, Bulgaria. Se pot trimite lucrări care se încadrează în următoarele subiecte principale:

- Materiale;
- Metode şi instrumente pentru inovare;
- Metode şi tehnologii.

Pentru mai multe informaţii cu privire la subiecte secundare, termene limită importante, taxe şi programul conferinţei, vizitaţi http://www.sciencebg.net.

BREVEȚE DE INVENȚIE, PREMII ŞI MEDALII

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

PROCESS FOR OBTAINING PROTEIN BIOENHANCERS

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR BIOAMELIORATORI PROTEICI

No./Nr. 126122

Authors/Autori: *Gabriel Zăinescu, Petre Voicu, Carmen Alina Gherghina*

The invention relates to a process for obtaining bioenhancers - multicomponent systems consisting of protein biopolymers and synthetic polyelectrolytes. The bioenhancer is used to remedy and/or condition degraded soils as it provides enough elements that improve soil composition with nutrients such as nitrogen, phosphorus, calcium, magnesium, potassium, etc. Literature mentions synthetic polyelectrolytes as enhancers for soils poor in nutrients, necessary for plant growth, but methods of soil improvement using waste from leather processing are also known. The technical problem solved by the invention is the improvement and stabilization of the soil structure on the seedbed surface using a multicomponent system of biopolymers. According to the invention the process contributes to restoring poor and degraded soils to agriculture, and to reducing environmental pollution by recovery of leather waste, which is currently landfilled.

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor bioamelioratori - sisteme multicomponente, formate din biopolimeri proteici şi polielectroliţi sintetici. Bioamelioratorul este utilizat pentru remedierea şi/sau condiţionarea solurilor degradate, deoarece oferă suficiente elemente care îmbunătăţesc compoziţia solurilor cu elemente nutritive ca: azot, fosfor, calciu, magneziu, potasiu etc. Literatura de specialitate menţionează, ca amelioratori pentru remedierea solurilor sărace în substanţe nutritive, necesare creşterii plantelor, polielectroliţii sintetici, dar sunt cunoscute şi metode de ameliorare a solurilor, utilizând deşeuri de la prelucrarea pieilor. Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia constă în ameliorarea şi stabilizarea structurii solului la suprafaţa patului germinativ, utilizând un sistem multicomponent de biopolimeri. Procedeul conform invenţiei contribuie atât la redarea în agricultură a unor soluri sărace şi degradate, cât şi la reducerea poluării mediului, prin valorificarea deşeurilor de piei, care în prezent se elimină la gropile de gunoi.

ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI

Brevet de invenţie

Nr. 126122

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

Titular: INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE - SUCURSALA - INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLŢĂMINTE, BUCUREŞTI, B, RO

Titlul invenţiei: PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR BIOAMELIORATORI PROTEICI

Inventator: ZĂINESCU ALIOŞA GABRIEL, BUCUREŞTI, B, RO; VOICU PETRE, BUCUREŞTI, B, RO; GHERGHINA CARMEN ALINA, COMUNA BOBICEŞTI, OT, RO

Descrierea invenţiei, revendicările şi desenele la care se face referinţă în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenţie.
Durata brevetului de invenţie este de 20 ani, cu începere de la data de 09.12.2009, cu condiţia plăţii taxelor anuale de menţinere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin semnarea şi aplicarea ştampilei
Director General

Bucureşti, Data eliberării 30.01.2013

Medals and awards received by INCDTP – Division ICPI researchers:
Medalii şi premii obţinute de cercetătorii din INCDTP - Sucursala ICPI:

CRETE2012
3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL AND HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT

POSTER AWARD

14th September 2012
Chania, Crete, Greece

This is to certify that the 3rd Poster Award has been nominated to

Crudu M., Deselnicu V., Ioannidis I., Albu L.

for the paper entitled

"New tanning technologies based on valorization of industrial wastes"

that was presented during the 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management "CHANIA 2012", held on 12th - 14th September 2012 in Crete, Greece.

Evangelos Gidarakos,
Conference Chairman

iwwg

Third place award - for the best conference poster - for the paper entitled "New tanning technologies based on valorization of industrial wastes", by authors Marian CRUDU, Viorica DESELNICU, Ioannis IOANNIDIS, Luminiţa ALBU, presented at "The 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management" CRETE 2012.

Premiul III - cel mai bun poster al conferinţei - pentru lucrarea "New tanning technologies based on valorization of industrial wastes", avându-i ca autori pe Marian CRUDU, Viorica DESELNICU, Ioannis IOANNIDIS, Luminiţa ALBU, prezentată la "The 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management" CRETE 2012.

URKUNDE/CERTIFICATE

iENA 2012

Internationale Fachmesse
»Ideen-Erfindungen-Neuheiten« Nürnberg
International Trade Fair
»Ideas-Inventions-New Products« Nuremberg

Erfindung Universität / Hochschule
Invention University / College

Crudu Marian, Deselnicu Viorica, Ioannidis Ioannis, Deselnicu Dana Corina, Crudu Andra Manuela
National Research and Development Institute for Textiles and Leather

RUMÄNIEN

wurde für hervorragende Leistungen eine / *was awarded with*

Goldmedaille

verliehen. / *for outstanding performances.*

Erfindung / Neuheit – invention / new product
Gerbungsmittel und -verfahren von Rindsleder
Tanning composition and process for tanning bovine hides

3. November 2012

International Jury of iENA 2012
Kom. Rat Volkmar Hoffmeier
Vorsitzender der Jury/Chairman of the jury

International Jury of iENA 2012
Prof. Dr. Ing. Elmar Wagner
2. Vorsitzender/Vice Chairperson

Gold medal and gold plaque received for the invention "Tanning composition and process for tanning bovine hides", by inventors Marian CRUDU, Viorica DESELNICU, Ioannis IOANNIDIS, Dana Corina DESELNICU, Andra CRUDU, at the iENA 2012 International Trade Fair, Nuremberg.

Medalie de aur şi plachetă de aur pentru invenţia "Tanning composition and process for tanning bovine hides", inventatori: Marian CRUDU, Viorica DESELNICU, Ioannis IOANNIDIS, Dana Corina DESELNICU, Andra CRUDU, la Salonul Internaţional de Invenţii iENA 2012, Nuremberg.

DIPLOMA

BRUSSELS Eureka!

THE BELGIAN AND INTERNATIONAL TRADE FAIR FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION

to

ALBU MADALINA GEORGIANA, DESELNICU VIORICA, CRUDU MARIAN, IOANNIDIS IOANNIS, CHELARU CIPRIAN, DESELNICU DANA CORINA

THE NATIONAL RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE FOR TEXTILE AND LEATHER

for the innovation

SIMULATION PROCEDURE OF TANNING SYSTEMS

Gold medal

THE PRESIDENT OF THE INTERNATIONAL JURY

THE PRESIDENT

Brussels, 11th November 2012

Gold medal received for the invention "Simulation procedure of tanning systems", by inventors Mădălina Georgiana ALBU, Viorica DESELNICU, Marian CRUDU, Ioannis IOANNIDIS, Ciprian CHELARU, Dana Corina DESELNICU, at the INNOVA ENERGY Trade Fair Brussels, Belgium.

Medalie de aur pentru invenţia "Simulation procedure of tanning systems", inventatori: Mădălina Georgiana ALBU, Viorica DESELNICU, Marian CRUDU, Ioannis IOANNIDIS, Ciprian CHELARU, Dana Corina DESELNICU, la Salonul INNOVA ENERGY Bruxelles, Belgia.

INFORMAȚII UTILE

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

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

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

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

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE

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

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

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

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

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

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ŞI GAZOASA

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

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

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

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

LEATHER TESTS
ÎNCERCARI PENTRU PIELE

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

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INSTRUCŢIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

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

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

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

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