# REVISTA

## DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

## Leather and Footwear Journal

March/ Martie 2014
Volume / Volumul 14
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

# ICAMS 2014

The 5th INTERNATIONAL CONFERENCE

## ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS

**23-25 October 2014, Bucharest, ROMANIA**

**ORGANIZED BY:**

NATIONAL RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE FOR TEXTILE AND LEATHER (INCDTP)
DIVISION LEATHER & FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE (ICPI), BUCHAREST, ROMANIA

**SUPPORTED BY:**

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE

MINISTRY OF NATIONAL EDUCATION

**PARTNERS:**

UNIVERSITY OF BUCHAREST ROMANIA

LEATHER ENGINEERING DEPT., EGE UNIVERSITY IZMIR, TURKEY

"GH. ASACHI" TECHNICAL UNIVERSITY IASI, ROMANIA

"POLITEHNICA" UNIVERSITY BUCHAREST, ROMANIA

ITA TEXCONF INNOVATION AND TECHNOLOGICAL TRANSFER INCUBATOR BUCHAREST, ROMANIA

ROMANIAN LEATHER & FUR PRODUCERS ASSOCIATION BUCHAREST, ROMANIA

COTANCE, BELGIUM

industriALL EUROPEAN TRADE UNION

**Previous ICAMS Proceedings are indexed in SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS) Database, USA and Technical Information Library of Hannover, Germany. The 2010 edition has been accepted and indexed in ISI Proceedings and the 2012 edition is currently in the process of indexing.**

| **Conference fee:** | **Before 15 June** | **After 15 June** |
|---|---|---|
| **Participant** | **300 Euro** | **350 Euro** |
| **Student** | **125 Euro** | **125 Euro** |
| **Accompanying person** | **125 Euro** | **125 Euro** |

* The conference fee includes the participation with two papers as first author and the conference materials.

### IMPORTANT DEADLINES

| | |
|---|---|
| Submission of the Abstracts & Pre-registration forms **(Extended!)** | **– May 5th** |
| Notification of abstract acceptance | **– May 20th** |
| Submission of full papers | **– June 20th** |
| Notification of full papers acceptance | **– July 15th** |

## The 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS

As novel materials and systems play a key role in science and technology in the 21st century, ICAMS 2014 aims to bring together researchers, scientists, engineers, experts and policy makers to exchange and share their experiences, new ideas, and research results on these important issues. The interdisciplinary interactions between scientists working in different scientific areas – materials science and engineering, chemistry, physics, biology, medicine etc. will focus on, but are not limited to:

## CONFERENCE TOPICS

1. **Materials**
2. **Biomaterials**
3. **Systems and Technologies**
4. **Environment**
5. **Cultural Heritage**
6. **Innovation**
7. **Quality Management and Competitiveness**

## SUBMISSION OF ABSTRACTS/FULL PAPERS

**The abstracts** (max. 200 words followed by **3 key words**) should be submitted in A4 format, one page with Times New Roman font 12 pt. Abstracts should provide a good overview of your full paper and cover the following headings: Introduction; Issues to be addressed; Objectives of your paper; Methods; Results; Originality; Conclusions.

Please submit the abstracts and the Pre-registration forms as attachment in MS Word format no later than **May 5th** to: icams.ro@gmail.com and fill in the **Pre-registration form**, available at www.icams.ro, indicating the contact author.

Notification of acceptance will be e–mailed to the contact authors by **May 20th**. The submission of **full paper** is due before **June 20th, 2014**. Papers will be blind cross-evaluated by reviewers. Further guidelines concerning the format of the full papers will be soon available on the Conference website.

Please e–mail the full paper as attachment in MS Word format to: icams.ro@gmail.com.

Authors will be notified until **July 15th**. Accepted papers will be published in **ICAMS 2014 Proceedings (Proceedings of the 2010 edition have been indexed by Web of Science in ISI Proceedings and the 2012 edition is currently in the process of indexing)**. Papers may be excluded from the Proceedings if registration fees are not received by **July 31st, 2014**.

**In conjunction with The 5th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2014, two European events will be organized, in partnership with COTANCE and industriALL:**

- ***Leather is my job* - Final EU Event (Social Dialogue Project VS/2013/0383) and**
- ***COTANCE Council*.**

## CONFERENCE VENUE

**The Conference will take place in Bucharest, ROMANIA.**

## ORGANIZING COMMITTEE

**Dr. Luminita Albu, Chair**, *Director INCDTP - Leather and Footwear Research Institute Division (ICPI), RO*
**Dr. Carmen Ghituleasa, Co-Chair**, *General Director, National Research and Development Institute for Textile and Leather, RO*
**Dr. Viorica Deselnicu, Co-Chair**, *Scientific Secretary, INCDTP - Leather and Footwear Research Institute Division, RO*
Ioana Pivniceru, *INCDTP – ICPI , RO*
Dana Gurau, *INCDTP – ICPI, RO*

## INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE

Luminita ALBU, INCDTP-ICPI, RO
Carmen GHITULEASA, INCDTP, RO
Lucretia MIU, INCDTP, RO
Viorica DESELNICU, INCDTP-ICPI, RO
Laurentia ALEXANDRESCU, INCDTP-ICPI, RO
Bahri BASARAN, Ege University, Bornova, TR
Emin ARCA, Marmara University, TR
Huseyin ATA KARAVANA, Ege University, Bornova, TR
Philip AZARIADIS, University of the Aegean, GR
Emil-Stefan BARNA, University of Bucharest, RO
Viacheslav BARSUKOV, Kiev Nat. Univ. of Techn&Design, UA
Daniel PETCU, INCDTP-ICPI, RO
Gheorghe COARA, INCDTP-ICPI, RO
Carmen GAIDAU, INCDTP-ICPI, RO
Madalina ALBU, INCDTP-ICPI, RO
Mihaela GHICA, "Carol Davila" Univ. of Medicine&Pharmacy, RO
Gustavo GONZALEZ-QUIJANO, Secretary General,COTANCE, BE
Gurbuz GULUMSER, Ege University, Bornova, TR
Ioannis IOANNIDIS, INCDTP-ICPI, RO
Altan AFSAR, Ege University, Bornova, TR
Oral BITLISLI, Ege University, Bornova, TR
Arife Candas ADIGUZEL ZENGIN, Ege University, Bornova, TR
Valeriu JINESCU, "Politehnica" University, Bucharest, RO
Alpaslan KAYA, Mustafa Kemal University, Antakya, TR
Minodora LECA, University of Bucharest, RO
Giovani LOMBARDI, ENEA, IT
Stelian MAIER,"Gheorghe Asachi"Technical Univ.of Iasi, RO
Alcino MARTINHO, CTIC, PT
Aurelia MEGHEA, "Politehnica" University Bucharest, RO
Elena BADEA, University of Craiova and INCDTP-ICPI, RO
Aura MIHAI, "Gheorghe Asachi" Technical Univ. of Iasi, RO
Mehmet METE MUTLU, Ege University, Bornova, TR
Georgios PANAGIARIS, Technological Education Institute, GR
Victoriya PLAVAN, Kiev Nat. Univ. of Techn&Design, UA
John A. SWIGER, OLLU University, San Antonio, USA
Irina TITORENCU, "N. Simionescu" I.C.B.P., RO
Emilia VISILEANU, INCDTP, RO
Gabriel ZAINESCU, INCDTP-ICPI, RO
Ding ZHIWEN, CLFIR Institute, CH
Dana DESELNICU, "Politehnica" University Bucharest, RO
Gheorghe MILITARU, "Politehnica" University Bucharest, RO

## INFORMATION

### ICAMS 2014 Secretariat

**Contact Person:**
**Ms. Dana Gurau**
Address: 93 Ion Minulescu St., code 030215,
Bucharest, Romania
Tel: +4021-323.50.60
Fax: +4021-323.52.80
Email: icams.ro@gmail.com

**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**
Director of S.C PIELOREX S.A.
President of Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018
e-mail: pielorexsa@yahoo.com, appb.ro@gmail.com

**Assoc. Prof. Dr. Aura MIHAI**
"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iaşi, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: amihai@tex.tuiasi.ro

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

| | CONTENTS | CUPRINS | SOMMAIRE | |
|---|---|---|---|---|
| **Cornelia LUCA**<br>**Răzvan MOCANU** | 3D design method for flat footwear soles | Metodă de proiectare 3D a tălpilor plane pentru încălţăminte | Une méthode de conception 3D des semelles plates pour les chaussures | **5** |
| **Maria Daniela STELESCU**<br>**Elena MĂNĂILĂ**<br>**Gabriela CRĂCIUN**<br>**Daniel IGHIGEANU**<br>**Dana GURĂU** | The crosslink density of ethylene-vinyl-acetate copolymer/triallylcyanurate mixture cross-linked by electron processing | Densitatea de reticulare a unor amestecuri copolimer etilen-vinil-acetat/trialilcianurat reticulate prin procesarea cu electroni accelerati | La densité de réticulation des mélanges copolymère d'éthylène vinyle acétate / cyanurate de triallyle réticulés par traitement a faisceau d'électrons | **17** |
| **Viorel GHEORGHE**<br>**Ana Maria VASILESCU**<br>**Mirela PANTAZI** | System for measuring the walking speed of a human subject on a force plate | Sistem de măsurare a vitezei de deplasare a subiectului uman la mersul pe o platformă de forţă | Système de mesurer la vitesse de marche d'un sujet sur une plateforme de force | **27** |
| **Laurenţia ALEXANDRESCU**<br>**Maria SONMEZ**<br>**Mihaela NIŢUICĂ**<br>**Dana GURĂU**<br>**Natalia POPA** | Hybrid bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles | Structuri bipolimerice hibride pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic armate cu nanoparticule | Des structures bipolymériques hybrides à base de caoutchouc acrylonitrile-butadiène et butadiène-styrène renforcées avec des nanoparticules | **39** |
| | European Research Area | Spaţiul european al cercetării | Espace Européen de la Recherche | **53** |
| | National and International Events | Evenimente interne şi internaţionale | Evénements nationaux et internationaux | **57** |
| | Useful information | Informaţii utile | Informations utiles | **66** |

# 3D DESIGN METHOD FOR FLAT FOOTWEAR SOLES

# METODĂ DE PROIECTARE 3D A TĂLPILOR PLANE PENTRU ÎNCĂLŢĂMINTE

**Cornelia LUCA*, Răzvan MOCANU**

"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, Romania, e-mail: cionescu@tex.tuiasi.ro, razvan_mocanu@yahoo.com

**3D DESIGN METHOD FOR FLAT FOOTWEAR SOLES**

ABSTRACT. Research conducted on soles reveals that footwear details can be obtained in a wide variety of models by moulding. Soles are complex three dimensional objects. When assembling with the uppers, they have to correspond to the interior sole contour. That is why it is necessary that sole design be done with high accuracy and in strict accordance to the last. Nowadays, there are specialized software applications which can perform computer aided design processes for footwear. This paper presents a method, developed by the authors, of footwear flat soles 3D design using PowerSHAPE-e software of Delcam system. Computer-aided design used in this paper highlights several important advantages that include: increased design quality; soles three dimensional viewing, which can lead to immediate decisions regarding the acceptance of newly developed models; the complexity of mould cavities execution can be appreciated, without the need of making prototypes; the outlines of construction templates are accurately obtained for the mould cavities and for all size numbers; calculations can be easily done to determine the soles volume for the entire size number volumes, with implications on estimating polymer blend consumption and so on.
KEY WORDS: footwear, shoe soles, shoe sole design, sole moulds

**METODĂ DE PROIECTARE 3D A TĂLPILOR PLANE PENTRU ÎNCĂLŢĂMINTE**

REZUMAT. Cercetările efectuate asupra tălpilor scot în evidenţă că aceste componente ale încălţămintei se pot obţine într-o largă diversitate de modele prin formare în matriţe. Tălpile sunt corpuri spaţiale complexe. La asamblarea cu feţele, acestea trebuie să corespundă conturului interior al tălpii. De aceea, este necesar ca proiectarea tălpilor să se facă cu mare acurateţe şi în strictă concordanţă cu contururile calapoadelor. În prezent, sunt softuri specializate efectuării unei activităţi de proiectare a tălpilor de încălţăminte asistată de calculator. În lucrare se prezintă o metodă, elaborată de autori, de proiectare 3D a tălpilor plane pentru încălţăminte prin utilizarea programului Delcam PowerSHAPE-e. Proiectarea cu ajutorul calculatorului prezentată în lucrare scoate în evidenţă câteva avantaje importante din care se pot enumera: creşterea calităţii proiectării; se poate obţine vizualizarea în spaţiu tridimensional a tălpilor care poate conduce la decizii imediate cu privire la acceptarea modelelor de tălpi nou create; se poate face o imagine asupra complexităţii execuţiei cavităţilor matriţelor fără a mai fi necesar să se execute prototipuri; se obţin cu mare exactitate contururile şabloanelor de execuţie ale cavităţilor matriţelor şi multiplicarea lor pentru toate numerele de mărimi.
CUVINTE CHEIE: încălţăminte, tălpi încălţăminte, proiectare tălpi, matriţe pentru tălpi

**UNE MÉTHODE DE CONCEPTION 3D DES SEMELLES PLATES POUR LES CHAUSSURES**

RÉSUMÉ. Les recherches menées sur les semelles soulignent que ces composants de chaussures peuvent être obtenus dans une large variété de modèles par moulage. Les semelles sont des objets spatiaux complexes. Lors du montage aux tiges, elles doivent correspondre au contour intérieur du pied. Par conséquent, il est nécessaire de concevoir les semelles avec précision et en stricte conformité avec les contours des formes. Aujourd'hui il y a de logiciels spécialisés pour la conception des semelles de chaussures assistée par ordinateur. L'article présente une méthode développée par les auteurs pour la conception 3D des semelles plates pour les chaussures à l'aide du logiciel Delcam PowerSHAPE-e. La conception assistée par ordinateur présentée dans cet article met en évidence plusieurs avantages importants, notamment : la qualité plus haute de la conception ; la visualisation spatiale en trois dimensions des semelles, qui peut conduire à des décisions immédiates d'accepter les nouveaux modèles de semelles créés ; on peut se faire une image de la complexité de l'exécution des cavités du moule sans la nécessité d'exécuter des prototypes ; on obtient avec précision les contours des modèles d'exécution pour les cavités du moule et de les multiplier pour tous les tailles.
MOTS CLÉS : chaussures, semelles pour chaussures, conception de semelles, moules pour semelles

## INTRODUCTION

The CAD/CAM design systems have been largely developed including the domain of footwear uppers and footwear soles. Among the high performance systems used in the design of footwear soles and moulds for shoe soles, we may mention [1-3]: Delcam Shoe Solution (3D), Delcam PowerSHAPE-e (2D and 3D), Padsy II (2D) and Padsy III (3D), Shoemaster System

## INTRODUCERE

Sistemele de proiectare de tipul CAD/CAM au cunoscut o largă dezvoltare şi în domeniul proiectării feţelor şi a tălpilor pentru încălţăminte. Dintre sistemele deosebit de performante utilizate la proiectarea tălpilor şi a matriţelor pentru tălpi, se pot menţiona [1-3]: Delcam Shoe Solution (3D), Delcam PowerSHAPE-e (2D şi 3D), Padsy II (2D) şi Padsy III (3D),

* *Correspondence to: Cornelia LUCA, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Faculty of Textile, Leather and Industrial Management, Romania, e-mail: cionescu@tex.tuiasi.ro*

(2D and 3D), Lectra System (2D and 3D), Parmel System (2D), ATOS II System (3D). These systems are equipped with colour graphical displays, plotters, digitizers, terminals and other peripheral equipment needed for computer assisted activities.

The footwear soles are produced as flat footwear soles, as partially spatialized footwear soles and as spatialized footwear soles. The complexity of footwear sole and mould cavity design increases with the spatialization degree [4-7]. The Delcam Shoe Solutions and Delcam PowerSHAPE-e applications provide the user with the needed tools for designing the most complex footwear soles and footwear moulds.

This paper presents a method [8-10] developed by the authors, for the 3D design of the footwear flat soles which are formed in moulds, using the PowerSHAPE-e application.

## EXPERIMENTAL

### Case Study: Flat Soles for Footwear Design in PowerSHAPE-e

The flat sole is the easiest kind of sole to design from the geometrical point of view. A set of steps is followed to design the flat footwear soles [9].

*Step 1. Obtaining the Flattened Bottom Surface of the Last*

The bottom of the shoe last is copied as a pattern using one of the known methods. This pattern represents the shoe last insole.

*Step 2. Drawing the Insole Outline, Drawing the Main Axis and Positioning the Basic Foot Anatomical Points*

The insole outline is drawn as a Bezier curve using the **Create a Bezier Curve** tool under the **Curve** function. The inputted outline is presented in Figure 1.

After inputting the insole outline, the two axes are drawn: the insole axis and the shankpiece axis. These axes are drawn using the **Create a single line** tool in the **Line** function as simple lines, by specifying the coordinates.

Shoemaster System (2D şi 3D), Lectra System (2D şi 3D), Parmel System (2D), ATOS II System (3D). Aceste sisteme sunt echipate cu display-uri, grafice color, plottere, digitizoare, terminale şi alte echipamente necesare efectuării unor activităţi asistate de calculator.

Tălpile pentru încălţăminte se produc ca tălpi plane, tălpi semispaţiale şi tălpi spaţiale. Complexitatea proiectării tălpilor şi a cavităţilor matriţelor creşte odată cu gradul de spaţializare [4-7]. Programele Delcam Shoe Solutions, Delcam PowerShape-e oferă utilizatorului instrumentele de care are nevoie pentru proiectarea celor mai complexe tălpi şi matriţe pentru încălţăminte.

În lucrare se prezintă o metodă [8-10], elaborată de autori, de proiectare 3D a tălpilor plane care se formează în matriţe, prin utilizarea programului PowerSHAPE-e.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Studiu de caz: Proiectarea tălpilor plane în PowerSHAPE-e

Talpa plană este modelul de talpă cel mai uşor de proiectat din punct de vedere geometric. La proiectarea tălpilor plane se parcurg o serie de paşi [9].

*Pasul 1. Obţinerea desfăşuratei suprafeţei plantare a calapodului*

Utilizând una din metodele cunoscute, se copiază suprafaţa plantară a calapodului sub formă de şablon. Acest şablon reprezintă branţul calapodului.

*Pasul 2. Trasarea conturului branţului, trasarea axelor şi a punctelor anatomice de bază ale piciorului*

Conturul branţului se trasează sub formă de curbă Bezier utilizând funcţia **Curve** şi instrumentul **Create a Bezier Curve**. Conturul astfel introdus s-a reprezentat în Figura 1.

După introducerea conturului branţului se trasează cele două axe de bază, axa branţului şi axa glencului, sub formă de linii simple prin specificarea coordonatelor, utilizând funcţia **Line** şi instrumentul **Create a single line**.

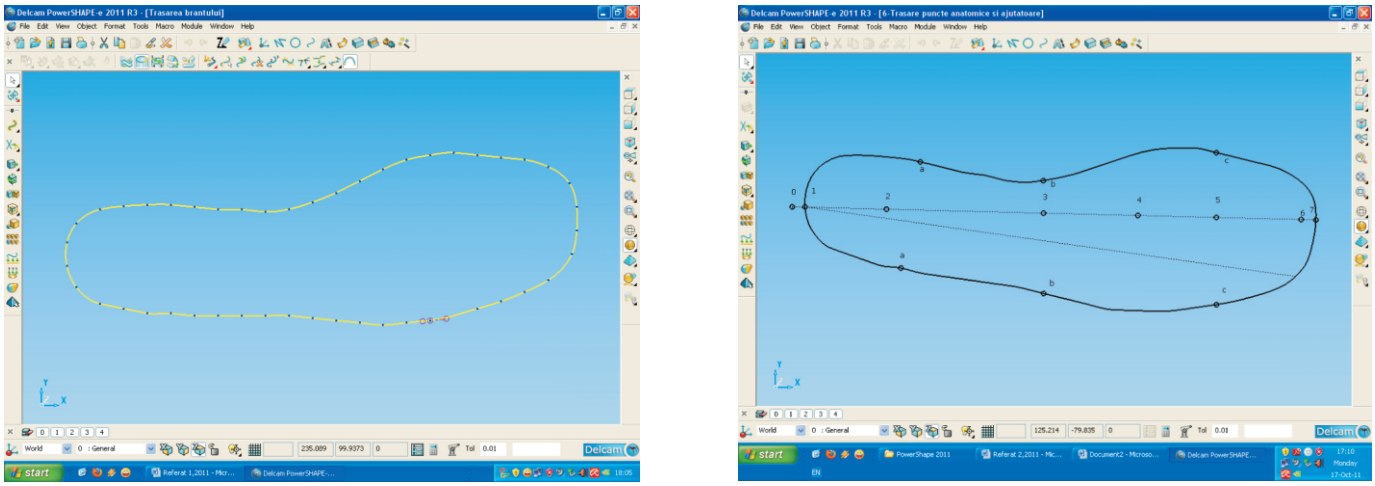


Figure 1. Inputting the insole outline, drawing the main axis and positioning the foot anatomical points
Figura 1. Introducerea conturului branţului, trasarea axelor şi a punctelor anatomice ale piciorului

The main anatomical points are positioned on the insole axis represented by the segment 1-7 in Figure 1. Their coordinates are calculated [6, 9] according to the foot length, Lp. The value of the foot length is equal with the footwear last size number in centimetres. The reference points used for the footwear sole design are: 0 – rear foot curvature amplitude; 2 – heel centre; 3 – middle of the foot arch; 4 – centre of metatarso-phalangeal articulations I-V, and 5 – extremity of toe V. The positions of these points, respectively the length of the segments relative to the point 1, are calculated with the following relations: 0-1=0.025*$L_p$; 0-2=0.18*$L_p$; 0-3=0.48*$L_p$; 0-4=0.66*$L_p$; 0-5=0.81*$L_p$; 0-6=$L_p$. The length of the segment 6-7 represents the length of the footwear last tip, whose size is variable and depends on the tip shape.

The posterior extreme point 0 is obtained [9] by extending the insole axis in the rear zone. In order to accomplish this, a work-plane is positioned with its origin in point 1 and its ox axis overlapping the insole axis. To create this work-plane follow this procedure: select the **Workplane** function and then the **Create a single workplane** tool and position the new work-plane with its origin in the point 1; reposition this plane's ox axis along the insole axis; open de insole axis parameters editor; select the newly created work-plane as the value of the **Workspace** field; fill the 1-0 segment inverted length in the X field of the start point.

To position the points 2, 3, 4, 5 on the insole axis follow this procedure [9]: select the circle drawing tool;

Punctele anatomice principale ale piciorului care stau la baza proiectării tălpilor se poziţionează pe axa branţului pe segmentul de dreaptă 1-7. Coordonatele acestora, se calculează [6, 9] în funcţie de lungimea piciorului, Lp. Valoarea lungimii piciorului este egală cu numărul de mărime al calapodului, exprimat în centimetri. Punctele de referinţă utilizate în proiectarea tălpii plane sunt: 0 – amplitudinea curburii posterioare a piciorului; 2 – centrul călcâiului; 3 – mijlocul bolţii piciorului; 4 – centrul articulaţiilor metatarso-falangiene I-V şi 5 – extremitatea degetului V. Poziţia acestor puncte, respectiv mărimea segmentelor de dreaptă raportate la punctul 1, se calculează cu relaţiile: 0-1=0,025$L_p$; 0-2=0,18 $L_p$; 0-3=0,48 $L_p$; 0-4=0,66 $L_p$; 0-5=0,81 $L_p$; 0-6=$L_p$. Mărimea segmentului de dreaptă 6-7 reprezintă lungimea vârfului calapodului, mărime variabilă în funcţie de forma vârfului.

Punctul extrem posterior 0 se obţine [9] prin prelungirea axei branţului în zona posterioară. În acest sens, se poziţionează un plan de lucru cu originea în punctul 1 şi cu axa ox suprapusă peste axa branţului. Se va proceda astfel: se selectează funcţia **Workplane** şi instrumentul **Create a single workplane.** Se accesează editorul de parametri ai axei branţului şi din fereastra **Workspace** se selectează **Workplane 1.** În fereastra **Start** se introduc în sens negativ coordonatele punctului de start ale segmentului de dreaptă 1-0.

Pentru poziţionarea punctelor 2, 3, 4, 5 pe axa branţului se parcurg etapele [9]: se selectează

open the position dialog box; select the **Along** option; select the insole axis by clicking next to the start point; fill in the **Proportion** field with the corresponding proportion (e.g.: 0.18 for point 2); click on **Apply** and then on **OK.**

The position of the point 6 will be determined using the **Line** function and drawing an added line whose length will be equal with the foot length. After positioning the point 6 the added line should be erased using the option **Delete.** The **Horizontal text** tool in the **Annotation** function is used in order to label the points. These operations are shown in Figure 1.

The position of the points will be marked by circles which are drawn using the **Create a full arc** tool in the **Arc** function. The radius value will be filled in the **Radius** field. The **Name** field is filled automatically with a number generated in the order of creation. However, each circle name can be manually set.

*Step 3. Drawing the Footwear Sole Interior Contour*

The sole interior contour so drawn is presented in Figure 2. The sole interior contour is obtained by adding the thickness of the upper parts to the insole contour [8]. This thickness varies along the insole perimeter depending on the number and the thickness of the layers. From the thickness variation point of view, the zones a-1-a, a-b, b-c and c-7-c are distinguished on the insole contour, presented in Figure 1. The positioning of the points that separate these zones is accomplished by constructing a set of added lines as Bezier curves. The curves will be drawn in the outside direction using point 1 as start point.

instrumentul de trasat cercuri, **Open the Position dialogue box**; se selectează opţiunea **Along**; se selectează axa branţului în zona punctului de start; în câmpul **Proportion** se scrie proporţia (de exemplu 0,18 pentru punctul 2); se selectează opţiunea **Apply** şi **OK.**

Punctul 6 se va fixa cu funcţia **Line** printr-o linie ajutătoare de-a lungul căreia se va măsura lungimea liniei egală cu lungimea piciorului. După fixarea punctului 6, linia ajutătoare se poate şterge cu opţiunea **Delete.** Scrierea cifrelor se va face cu instrumentul **Horizontal text** din funcţia **Annotation**. Aceste operaţii sunt prezentate în Figura 1.

Punctele se vor marca prin cercuri cu funcţia **Arc** şi instrumentul **Create a full arc.** În spaţiul **Radius** se va scrie valoarea razei. În spaţiul **Name** se pot da şi nume cercurilor, dacă nu, cercurile apar numerotate în ordinea în care se desenează.

*Pasul 3. Trasarea conturului interior al tălpii*

Trasarea conturului interior al tălpii este prezentată în Figura 2. Conturul interior al tălpii se obţine prin adăugarea grosimii reperelor feţelor încălţămintei la conturul branţului [8]. Aceste grosimi variază de-a lungul perimetrului branţului în funcţie de numărul şi de grosimile straturilor. Din punctul de vedere al variaţiilor de grosimi, se disting pe conturul branţului zonele a-1-a, a-b, b-c şi c-7-c, reprezentate în Figura 1. Marcarea punctelor care delimitează aceste zone se face prin construirea unor curbe de tip Bezier. Curbele vor fi trasate spre exteriorul conturului branţului, utilizând ca punct de start punctul 1.

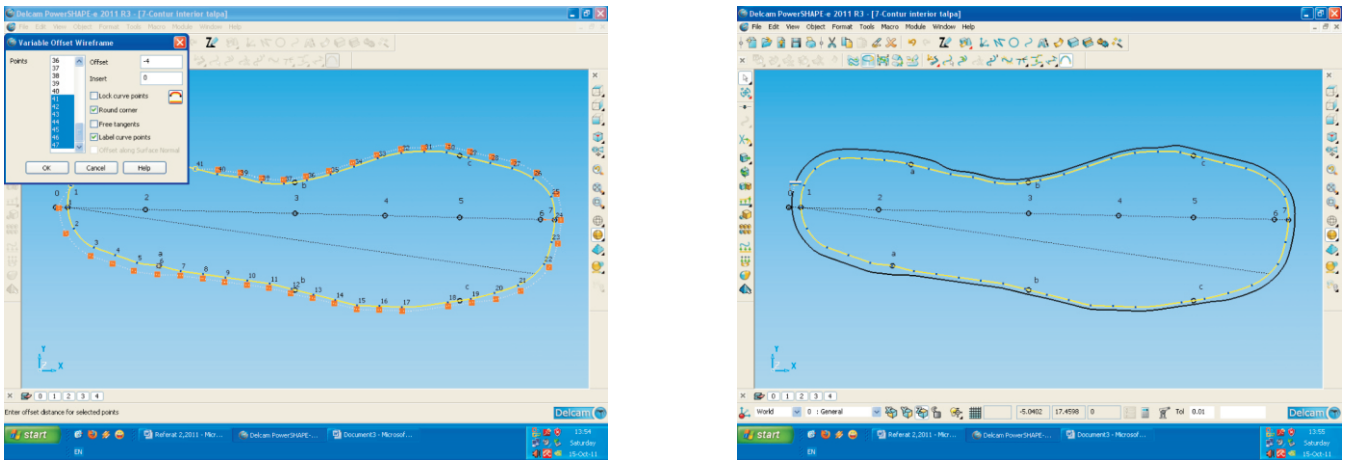


Figure 2. Drawing the footwear sole interior contour
Figura 2. Trasarea conturului interior al tălpii

The distance at which the sole interior contour will be positioned in relation with the insole contour is variable. To draw this contour [9], the **Variable offset** tool in **general edit options** is used. In the **Offset** window associated with this tool, the set of points for each zone is selected individually. If the transition from one zone to the other is not smooth, the curve should be fine-tuned to obtain a smooth curve. The **Create a full arc** tool in the **Arc** function is used to draw the circles that will mark the points. Open the position dialog box, select the **Along** tab, select the added curve by clicking next to the start point and then fill the value in **Distance** mode. This will position the circle centre at the desired position along the added curve.

*Step 4. Drawing the Footwear Sole Exterior Contour*

The sole exterior contour, presented in Figure 3, is drawn at a constant distance in relation with the interior contour [8]. This distance varies depending on the footwear sole model between 0 and 8 mm. The **Offset items** tool in the **general edit options** is used [9] to draw this curve. Select the sole interior contour and then select the **Offset items** tool. The offset value is specified in the associated window. In order to keep the sole interior contour the **Keep original** button must be activated.

Distanţa la care va fi poziţionat conturul interior al tălpii faţă de conturul branţului este variabilă. Pentru trasarea acestui contur [9], se utilizează din **Show general edits options** instrumentul **Variable offset**. În fereastra **Offset** asociată instrumentului, se selectează separat setul de puncte pentru fiecare din zonele marcate şi se specifică distanţa de decalaj din zona respectivă. În cazul în care trecerea de la o zonă la alta nu este continuă, se corectează conturul astfel încât să se obţină o curbă fluentă. Pentru trasarea cercurilor care vor marca punctele, se vor utiliza funcţia **Arc** şi instrumentul **Create a full arc.** Se deschide **Position dialogue box,** se selectează opţiunea **Along,** se selectează curba ajutătoare în zona punctului de start, se indică poziţionarea centrului cercului pe curbă, se selectează modul **Distance** şi se introduce valoarea.

*Pasul 4. Trasarea conturului exterior al tălpii*

Conturul exterior al tălpii, reprezentat în Figura 3, se trasează la o distanţă constantă faţă de conturul interior [8]. Această distanţă variază, în funcţie de modelul tălpii, între 0 şi 8 mm. Pentru trasarea acestei curbe se utilizează [9] din **Show general edits options** instrumentul **Offset items.** Se selectează curba contur interior talpă, se apelează instrumentul **Offset items** şi în fereastra asociată acestuia se specifică valoarea de decalare. Pentru a se păstra şi conturul interior al tălpii se activează butonul **Keep original.**

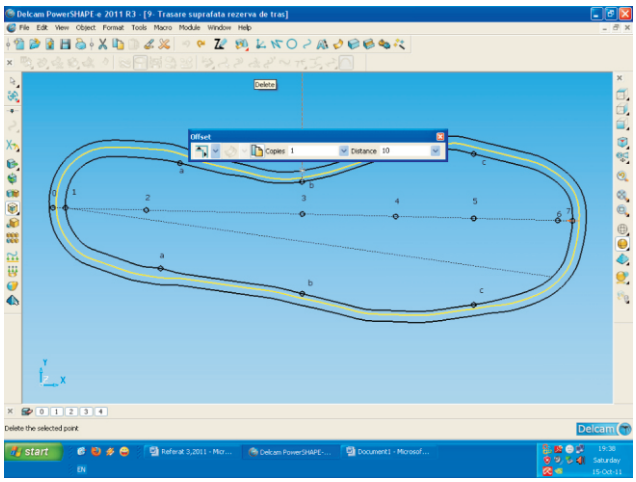


Figure 3. Drawing the footwear sole exterior contour
Figura 3. Trasarea conturului exterior al tălpii

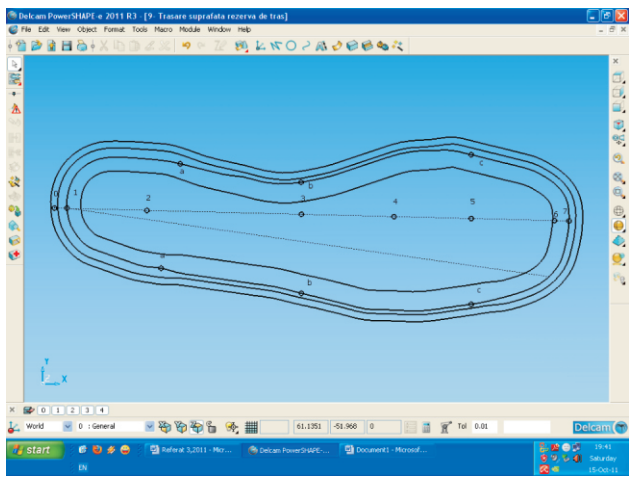


Figure 4. Footwear sole gluing surface
Figura 4. Suprafaţa de lipire a tălpii

*Step 5. Defining the Footwear Sole Gluing Surface*

The gluing surface, represented in Figure 4, is the area where the upper and sole are assembled by gluing. This surface is continuous, without weight removal cavities and its width is of 14-15 mm. The exterior of the gluing surface is delimited by the sole interior contour. The interior limit of the gluing surface is obtained by drawing a contour parallel to the sole interior contour, at a distance equal with the gluing surface width [8]. The tool used [9] is **Offset items** in the **general edit options**. After selecting the sole interior contour click the **Offset items** tool and then specify the offset distance and activate the keep original.

*Step 6. Creating the Solid that Defines the Volume Occupied by the Upper in the Sole Volume*

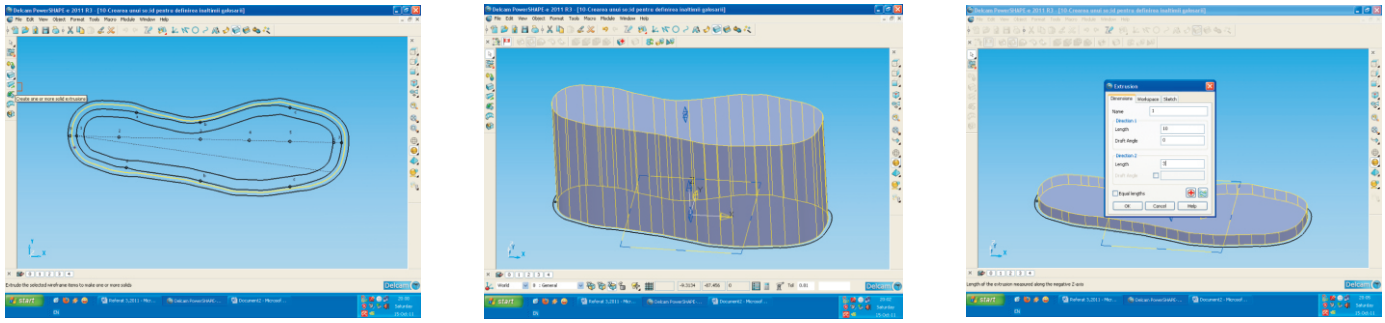
In order to assemble by gluing the footwear upper with the sole a cavity in the sole volume is needed. This cavity represents the volume occupied by the lasted upper in the sole volume. To accomplish this, an extrusion solid is created starting from the interior contour of the sole [9]. This solid enters in the sole volume on a distance equal with the cavity height. This volume will be removed from the sole volume. Select the sole interior contour, Figure 5a, and using the **Create one or more solid extrusions** tool from the **Solid** function the solid is created like in Figure 5b. The solid extrusion height will be specified in the parameter editor for this solid in the **Negative Length** field. The **Length** occupied by the solid above the sole will be established big enough to allow an easy selection of the solid. In Figure 5c is the volume of the solid created inside the sole.

*Pasul 5. Definirea suprafeţei de lipire a tălpii cu feţele*

Suprafaţa de lipire, reprezentată în Figura 4, este zona în care feţele încălţămintei se asamblează cu talpa prin lipire. Această suprafaţă este continuă, fără goluri de uşurare şi are o lăţime de 14-15 mm. Suprafaţa de lipire este delimitată la exterior de conturul interior al tălpii. Limita interioară a suprafeţei de lipire se obţine prin trasarea la o distanţă egală cu lăţimea acesteia, a unui contur paralel cu conturul interior al tălpii [8]. Instrumentul utilizat [9] este **Offset items** din **Show general edits options**. După selectarea conturului interior al tălpii, se apelează instrumentul **Offset items,** se specifică păstrarea originalului şi distanţa de decalare.

*Pasul 6. Crearea unui solid care defineşte volumul ocupat de feţele încălţămintei în volumul tălpii*

În vederea lipirii feţelor încălţămintei cu talpa, este necesar ca în volumul tălpii să se creeze o cavitate. Această cavitate reprezintă volumul ocupat de feţele trase pe calapod în volumul tălpii. În acest sens, se creează prin extrudare un solid delimitat de conturul interior al tălpii [9]. Acest solid va intra în interiorul tălpii pe o distanţă egală cu înălţimea cavităţii, urmând ca volumul acestuia să fie eliminat din volumul tălpii. Pentru aceasta, se selectează conturul interior al tălpii, Figura 5a, şi cu instrumentul **Create one or more solid extrusions** din funcţia **Solid,** se creează solidul din Figura 5b. Înălţimea solidului care va fi extrudat se va specifica în editorul de parametri ai acestui solid, în câmpul **Negative Length**. Lungimea pozitivă **Length**, ocupată de solid deasupra tălpii, va fi stabilită la o lungime suficientă pentru a permite o selectarea cu uşurinţă a solidului. În Figura 5c este reprezentat volumul solidului creat în interiorul tălpii.



a. b. c.

Figure 5. The solid that defines the interior cavity of the sole: a. sole interior contour; b. the volume of the solid created above the sole; c. the volume of the solid created inside the sole

Figura 5. Solidul care defineşte cavitatea din interiorul tălpii: a. contur interior talpă; b. volumul solidului creat deasupra tălpii; c. volumul solidului creat în interiorul tălpii

*Step 7. Creating the Solid that Defines the Sole Volume. Obtaining the Sole Cavity*

The thickness of the sole is obtained by summing the heel height, the sole cavity height and the sole thickness in the front sole zone [8].

Initially, the sole will be defined as a monolith solid, obtained by extruding in negative direction the exterior contour on a distance equal with the sole thickness. In order to accomplish this [9], the sole exterior contour is selected, the solid is created using the **Create one or more solid extrusions** tool in the **Solid** function and the value of the sole thickness is filled in the **Negative Length** field. The field **Length** is filled with the zero value because the sole will be delimited above by the XOY plane of the coordinate system associated to the work-plane. The sole cavity height is obtained by eliminating the solid that defines the cavity from the solid that defines the total sole volume. To operate on the solid that defines the sole, this solid must be activated by checking the option **Active.**

The tool used for solid removal is **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** in the function **Feature.** Several operations are shown in Figure 6.

*Pasul 7. Crearea solidului care defineşte volumul tălpii. Realizarea cavităţii tălpii*

Grosimea tălpii se obţine prin însumarea înălţimii tocului cu înălţimea cavităţii în talpă şi cu grosimea tălpii în zona de pingea [8].

Iniţial talpa va fi definită ca un solid monolit, realizat prin extrudarea în sens negativ a conturului exterior pe o distanţă egală cu grosimea tălpii. Pentru aceasta [9], se selectează conturul exterior al tălpii, se creează solidul cu instrumentul **Create one or more solid extrusions** din funcţia **Solid** şi în câmpul **Negative Length** se introduce valoarea grosimii tălpii. În câmpul **Length** se introduce valoarea zero, deoarece talpa va fi delimitată la partea superioară de planul XOY al sistemului de coordonate asociat planului de lucru. Înălţimea cavităţii tălpii se realizează prin eliminarea, din solidul care defineşte această cavitate, a solidului care defineşte volumul total al tălpii. Pentru a putea realiza operaţii asupra solidului care defineşte talpa, acesta se va activa cu opţiunea **Active.**

Pentru realizarea operaţiei de eliminare a solidului se foloseşte instrumentul **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** asociat funcţiei **Feature.** Câteva operaţii sunt reprezentate în Figura 6.

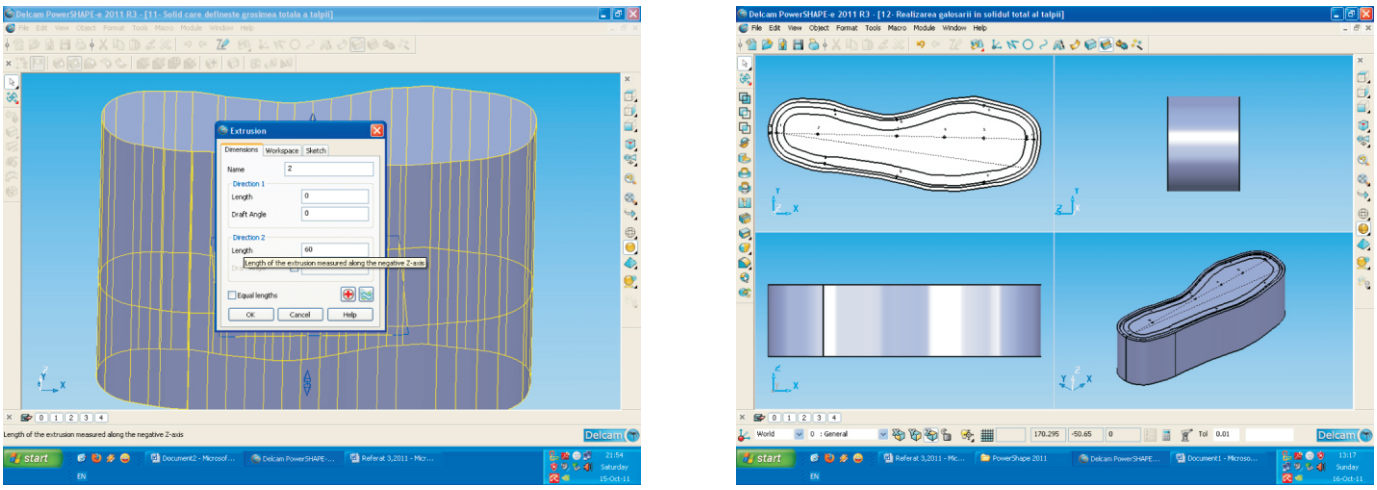



Figure 6. Obtaining the cavity inside the sole
Figura 6. Realizarea cavităţii din interiorul tălpii

*Step 8. Defining the Heel Volume*

The heel volume is obtained by removing an auxiliary solid from the solid that defines total volume of the sole [9].

*Pasul 8. Definirea volumului tocului*

Volumul tocului tălpii se obţine prin eliminarea din solidul care defineşte volumul total al tălpii a unui solid auxiliar [9].

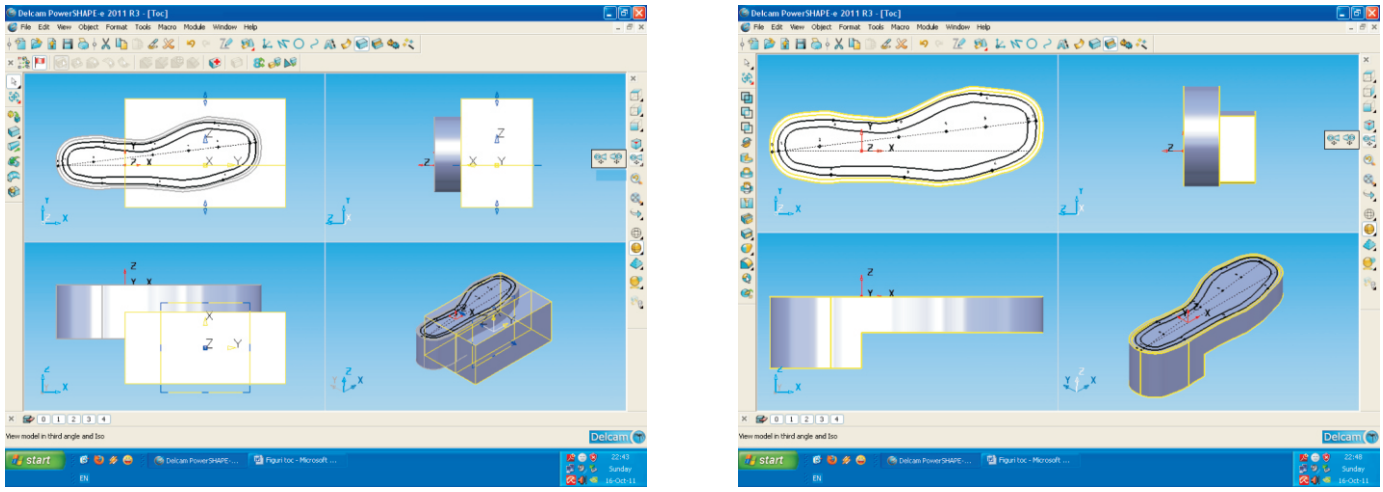


Figure 7. Defining the heel
Figura 7. Operaţii de definire a tocului

The auxiliary solid contour is obtained by drawing a set of straight line segments and/or curves which will be converted in a composite curve. After selecting the contour as a composite curve, the auxiliary solid is created using the **Create one or more solid extrusions** tool in the **Solid** function. The dimensioning of the auxiliary solid is done using the parameters editor: in the **Workspace** section is specified the vertical position of the auxiliary solid in relation with the bottom limit of the sole; in the **Dimensions** section is specified the **Negative Length** so that the auxiliary solid will pass the bottom limit of the sole; the **Length** is set to zero because the top limit is the vertical position of the contour set in the **Workspace** section. The removal of the auxiliary solid is obtained using the **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** tool in the **Feature** function. The sequence of operations that led to the definition of the heel shape and volume is presented in Figure 7.

*Step 9. Obtaining the Sole Weight Removal Cavities*

A fast and precise method of drawing the weight removal cavities consists in using an auxiliary construction [4, 8, 10]. Using the compound curve tool, each individual weight removal cavity contour is drawn. The auxiliary solids are created by extrusion using these contours, solids which will be removed from the sole solid. The extrusion is done in negative direction on a length equal with the depth of the weight removal cavities. The weight removal cavities were obtained by

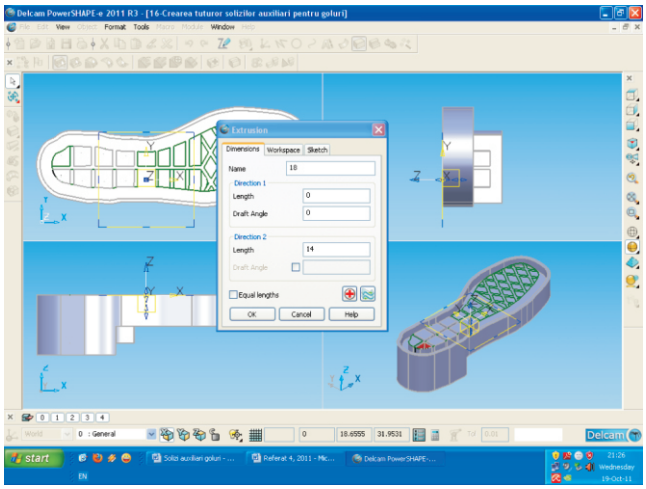
Conturul solidului auxiliar se realizează prin trasarea unor segmente de dreaptă şi/sau curbă care se vor converti într-o curbă compusă. După selectarea conturului în formă de curbă compusă, se creează solidul auxiliar cu instrumentul **Create one or more solid extrusions** din funcţia **Solid.** Dimensionarea solidului auxiliar se face prin intermediul editorului de parametri ai funcţiei: în secţiunea **Workspace** se specifică poziţia în plan vertical a solidului auxiliar faţă de limita inferioară a tălpii; în secţiunea **Dimensions** se specifică **Negative Length** astfel încât solidul auxiliar să depăşească zona inferioară a tălpii; **Length** se setează pe zero, deoarece limita superioară este poziţia verticală a conturului stabilit în secţiunea **Workspace.** Eliminarea solidului auxiliar se va face cu instrumentul **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** asociat funcţiei **Feature.** Succesiunea unor operaţii care au condus la definirea formei şi a volumului tocului s-a reprezentat în Figura 7.

*Pasul 9. Realizarea golurilor de uşurare ale tălpii*

O metodă rapidă şi precisă de trasare a golurilor de uşurare este utilizarea unei construcţii ajutătoare [4, 8, 10]. Cu ajutorul instrumentului pentru trasat curbe compuse, se trasează individual conturul fiecărui gol de uşurare. Utilizând aceste contururi, se creează solizii auxiliari care vor fi eliminaţi din solidul talpă, prin extrudare. Extrudarea se va face în sens negativ pe o lungime egală cu adâncimea golurilor. Golurile de uşurare se obţin prin eliminarea solizilor auxiliari din

removing the auxiliary solids from the sole volume using the **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** tool in the **Feature** function. Several operations are shown in Figure 8.

volumul tălpii cu instrumentul **Remove the selected solid, surface or symbol from the active solid** din funcţia **Feature.** Câteva operaţii sunt reprezentate în Figura 8.



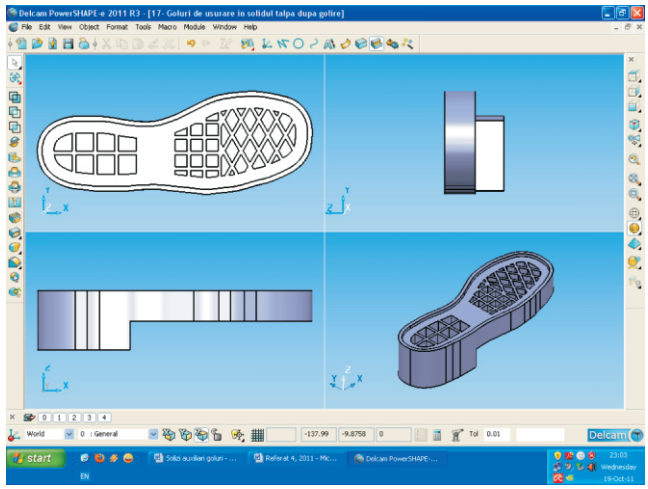


Figure 8. Obtaining the sole weight removal cavities
Figura 8. Realizarea golurilor de uşurare ale tălpii

*Step 10. Obtaining the Anti-Skid Relief*

The work method is similar to that used to obtain the weight removal cavities [8, 9]. On the surface of the solid on which the anti-skid relief will be made, an auxiliary network is drawn which will be used to obtain the contours of the auxiliary solids that will be removed from the sole volume. Because the surface of the heel and the surface of the sole are situated on different levels, an auxiliary network will be drawn for each of these two zones. For each of the two surfaces a work-plane will be associated. The tool used for the creation of the work-planes is **Create a single workplane.** In order to draw the anti-skid relief design the **Create a single line** tool from the **Line** function and **Curve** function will be used.

Finally the drawings are used to obtain the composite curves using the **Create a Composite Curve by tracing** tool. The composite curves are used to obtain the auxiliary solids using the **Create one or more solid extrusion** tool in the **Solid** function.

The anti-skid relief will be obtained by removing or adding the auxiliary solids volume to the sole volume using the **Remove/Add the selected solid, surface or**

*Pasul 10. Realizarea reliefului antiderapant*

Metoda de lucru este similară cu cea utilizată în cazul golurilor de uşurare [8, 9]. Pe suprafaţa solidului pe care se va realiza relieful antiderapant, se desenează o reţea ajutătoare care va determina contururile solizilor auxiliari care urmează să fie eliminaţi din volumul tălpii. Deoarece suprafaţa tocului şi suprafaţa tălpii în zona anterioară sunt situate în planuri diferite, se va desena câte o reţea ajutătoare pentru fiecare dintre aceste regiuni. Celor două suprafeţe li se vor asocia câte un plan de lucru. Instrumentul utilizat pentru crearea planurilor este **Create a single workplane.** Pentru trasarea desenelor reliefului antiderapant se vor utiliza funcţia **Line** şi instrumentele **Create a single line** şi **Curve**.

Definitivarea desenelor se va face prin transformarea lor în curbe compuse cu instrumentul **Create a Composite Curve by tracing.** Curbele compuse se vor transforma în solizi auxiliari cu instrumentul **Create one or more solid extrusion** din funcţia **Solid.**

Relieful andiderapant se va obţine prin eliminarea sau adăugarea volumelor solizilor auxiliari în volumul tălpii cu instrumentul **Add the selected solid, surface or symbol to the active solid** asociat funcţiei **Feature.**

**symbol to the active solid** tool in the **Feature** function. Steps of anti-skid relief drawing are shown in Figure 9.

Paşii de desenare a reliefului antiderapant sunt prezentaţi în Figura 9.

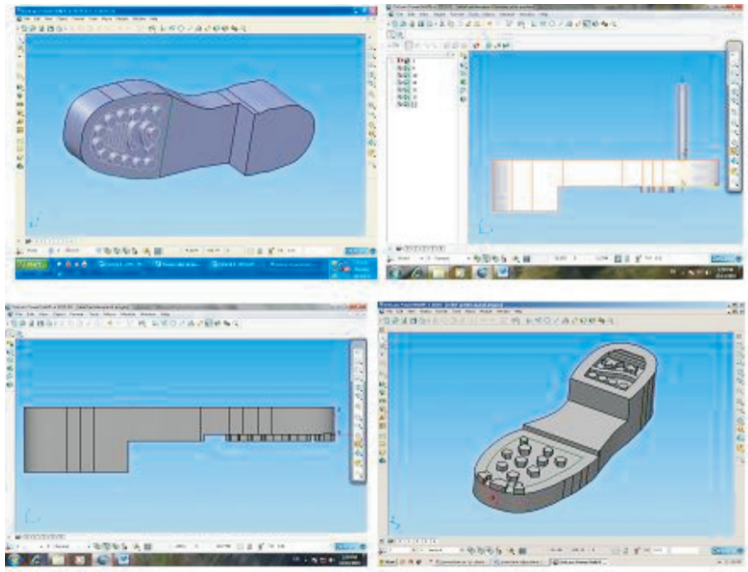


Figure 9. Obtaining the anti-skid relief
Figura 9. Obţinerea reliefului antiderapant

*Step 11. Obtaining the Sole Templates, Designing the Mould Cavities Manufacturing Templates*

By designing the sole the following templates are obtained: sole interior contour, sole exterior contour, sole contour with antiskid relief and longitudinal cross-section through the sole axis. To design the mould cavity, these templates will be increased by one of the available methods [9], using the contraction coefficient value of the polymeric blends used for the sole.

*Pasul 11. Scoaterea şabloanelor tălpilor, proiectarea şabloanelor de execuţie a cavităţii matriţei*

Se scot şabloanele care au rezultat în urma proiectării tălpii: şablon contur interior talpă, şablon contur exterior talpă, şablon contur talpă cu relief antiderapant, şablon secţiune longitudinală prin axa tălpii. La proiectarea cavităţii matriţei este necesar ca aceste şabloane să fie majorate, prin una din metodele cunoscute [9], cu valoarea coeficienţilor de contracţie a amestecurilor polimerice din care se formează.

## CONCLUSIONS

The CAD/CAM systems developed by the big software companies are remarkable but most of them can only be used under commercial licence. The Delcam PowerSHAPE-e application, which was used for the development of the method presented in this paper, does not need a commercial licence. It can be downloaded free of charge from the developer company website.

## CONCLUZII

Sistemele CAD/CAM elaborate de mari companii producătoare de încălţăminte sunt remarcabile, numai că, în marea lor majoritate, pot fi utilizate numai sub licenţă. Programul de desenare Delcam PowerSHAPe-e în care s-a elaborat metoda de proiectare din lucrare nu necesită licenţă şi poate fi instalat în mod gratuit de pe site-ul producătorului.

The Delcam PowerSHAPE-e application provides a complete and intuitive environment for computer aided design. Unlike other CAD environments, in PowerSHAPE-e the surfaces and 3D solids are created with a minimum effort. The method presented in this paper is approachable to any category of designers with basic skills in CAD systems.

The developed method for the soles and mould design is suitable for both beginner and advanced designers. The hybrid modelling in PowerSHAPE-e combines perfectly the solid and surface modelling, providing the necessary flexibility to develop complex shapes like the footwear soles and mould cavities.

The developed method allows the inputting of the 3D last contour, the 3D sole design, inexhaustible diversification possibilities of the soles, the three-dimensional visualization of the sole models, obtaining the patterns or casts needed for the execution of the mould nests, determining the polymer blends volume needed to obtain the soles, etc.

The method elaborated can be used in advanced mould design where the soles are formed.

Programul Delcam PowerSHAPE-e oferă un mediu complet şi uşor de utilizat pentru proiectarea de tip CAD. Spre deosebire de alte medii CAD, cu PowerSHAPE-e se pot crea suprafeţe şi solide 3D cu un efort minim. Metoda prezentată în lucrare este accesibilă tuturor categoriilor de proiectanţi care au informaţii de bază în sistemul de proiectare CAD.

Metoda de proiectare elaborată poate fi folosită la proiectarea tălpilor şi matriţelor pentru tălpi, atât de începători, cât şi de proiectanţii experimentaţi. Modelarea hibridă PowerSHAPE combină perfect modelarea solidului cu cea a suprafeţei, având flexibilitatea necesară pentru dezvoltarea formelor complexe, cum sunt tălpile pentru încălţăminte şi implicit cavităţile matriţelor.

Metoda elaborată permite introducerea conturului calapodului în 3D, proiectarea tălpilor în 3D, posibilităţi de diversificare inepuizabile a modelelor de tălpi, vizualizarea grafică tridimensională a modelelor de tălpi, obţinerea şabloanelor sau a mulajelor necesare executării cuiburilor matriţelor, determinarea volumelor de amestecuri polimerice necesare obţinerii tălpilor etc.

Metoda elaborată poate fi utilizată în proiectarea avansată a matriţelor în care se formează tălpile.

## REFERENCES


1. Stein, M., Bowman, E., Pierce, G., Direct 3D. Professional Reference, New Riders Publishing, **2008**, ISBN 156-205-725-1.
2. Mărcuș, L., Aspects Regarding the Lasting of Footwear Uppers Using Different Technological Variants, *Annals of the Oradea University, Fascicle of Textile Leatherwork*, **2008**, 331-336, ISSN 1582-5590.
3. Kazmer, D., Injection Mold Design Engineering, Hanser Publisher Munich, **2007**, ISBN 978-1-56990-417.
4. Chirilă, E., Ionescu, C., Solutions of the Different Models of Cavities for Soles Obtaining, *Annals of the Oradea University, Fascicle of Textile Leatherwork*, Volume IX, **2008**, 313-318, ISSN 1582-5590.
5. Dragomir, A., Ionescu, C., The Main Research Directions in Injection Technologies For Footwear Precast, Proceedings of The International Scientific Conference UNITECH, Gabrovo, Bulgaria, **2007**, 168-173, ISSN 1313-230X.
6. Mihai, A., Şahin, M., Păștină, M., Harnagea, C.M., Footwear Design (in Romanian), Performantica Press, Iasi, **2009**, ISBN:978-973-730-465-6.
7. Drișcu, M., Modeling of Planar and Spatial Forms of Footwear (in Romanian), Pim Press, Iași, **2008**, ISBN 978-606-520-233-7.
8. Luca, C., Mocanu, R., Geometrical Design Algorithms for Moulds Shoe Soles, *Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering*, **2011**, vol. X (XX), no. 1, 2.54-2.61, ISSN 1583-0691.
9. Ionescu Luca, C., Mocanu, R., Design Molds for Shoes (in Romanian), Pim Press, Iași, **2010**, ISBN 978-606-13-0100-3.

10. Luca, C., Chirilă, E., Moulds with Interchangeable Cavities for the Forming of the Footwear Prefabricated Soles, *Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering*, **2011**, vol. X (XX), no. 2, 4.54-4.57, ISSN 1583-0691.

Article received/Data primirii articolului: 16.01.2014
Accepted/Acceptat la data: 24.02.2014

# THE CROSSLINK DENSITY OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON PROCESSING

# DENSITATEA DE RETICULARE A UNOR AMESTECURI COPOLIMER ETILEN-VINIL-ACETAT/TRIALILCIANURAT RETICULATE PRIN PROCESAREA CU ELECTRONI ACCELERAŢI

**Maria Daniela STELESCU[1], Elena MĂNĂILĂ[2*], Gabriela CRĂCIUN[2], Daniel IGHIGEANU[2], Dana GURĂU[1]**

[1]National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather &Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, e-mail: dmstelescu@yahoo.com

[2]National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: elena.manaila@inflpr.ro

**THE CROSSLINK DENSITY OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON PROCESSING**

ABSTRACT. Vulcanization by electron beam (EB) irradiation involves the interaction of electron energy and an elastomer. The interaction results in formation of free radicals by dissociation of molecules in the excited state or by interaction of molecular ions. The free radicals or molecular ions can react by connecting directly to the polymer chains or by initiating grafting reactions. The chemistry of the process is based on macroradical formation from elastomer chains, which recombine causing structuring. This paper presents the effect of ionizing radiation on mixtures based on ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and triallylcyanurate (TAC). Samples were subjected to electron beam treatment with doses ranging between 50 kGy and 500 kGy. The induced crosslinking of EVA/TAC samples was evaluated with gel fraction (crosslinked polymer content) and crosslink density determination. The cross-linking density of the samples was determined on the basis of equilibrium solvent-swelling measurements (in toluene at 23-25°C) by applying the well-known modified Flory-Rehner equation for tetra functional networks, where values of the solubility parameter were calculated according to Small, Hoy and Krevelen. Sol-gel analyses and crosslink density have shown that samples tend to cross-link as a result of electron beam irradiation. As EB dose increases, there is an increase of gel fraction, of volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v2m) and of cross-link density (v), and a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity). The highest value of crosslinking rate was obtained for the sample irradiated with a dose of 350 kGy.

KEY WORDS: ethylene-vinyl-acetate-copolymer, triallylcyanurate, cross-linking, electron beam

**DENSITATEA DE RETICULARE A UNOR AMESTECURI COPOLIMER ETILEN-VINIL-ACETAT/TRIALILCIANURAT RETICULATE PRIN PROCESAREA CU ELECTRONI ACCELERAŢI**

REZUMAT. Vulcanizarea prin iradiere cu electroni acceleraţi (EA) se bazează pe interacţiunea dintre energia electronilor şi elastomerul supus acestui tratament. În urma acestei interacţiuni se obţin radicali liberi formaţi prin disocierea moleculelor aflate în stare excitată sau prin interacţiunea ionilor moleculari. Radicalii liberi sau ionii moleculari pot reacţiona prin legarea directă de lanţul polimeric sau prin iniţierea reacţiilor de grefare. Chimia procesului se bazează pe formarea de macroradicali pe lanţul elastomeric, care se recombină determinând structura finală. În această lucrare este prezentat efectul radiaţiei ionizante asupra unor amestecuri pe bază de copolimer etilen-vinil-acetat (EVA) şi trialilcianurat (TAC). Probele au fost supuse tratamentului cu electroni acceleraţi cu doze cuprinse între 50 kGy şi 500 kGy. Reticularea prin iradiere a probelor EVA/TAC a fost evaluată prin determinarea fracţiei de gel şi a densităţii 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 bine cunoscutei ecuaţii modificate Flory-Rehner pentru reţele tetra-funcţionale, în care valorile parametrului de solubilitate au fost calculate conform Small, Hoy şi Krevelen. Analizele sol-gel şi densitatea de reticulare au arătat că probele au tendinţa de reticulare în urma iradierii cu electroni acceleraţi. Astfel, pe măsură ce creşte doza absorbită, are loc o creştere a fracţiei de gel, a fracţiunilor de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru (v2m) şi a densităţii de reticulare (v), şi o scădere a gradului de gonflare G (cantitatea de polimer solubilă în toluen). Cea mai mare valoare a gradului de reticulare s-a obţinut pentru proba iradiată cu o doză de 350 kGy.

CUVINTE CHEIE: copolimer etilen-vinil-acetat, trialilcianurat, reticulare, electroni acceleraţi

**LA DENSITÉ DE RÉTICULATION DES MÉLANGES COPOLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE VINYLE ACÉTATE / *CYANURATE DE TRIALLYLE* RÉTICULÉS PAR TRAITEMENT A FAISCEAU D'ÉLECTRONS**

RÉSUMÉ. La vulcanisation par irradiation à faisceau d'électrons (EA) est basée sur l' interaction entre l'énergie d'électrons et un élastomère soumis à ce traitement. À la suite de cette interaction, on obtient des radicaux libres formés par dissociation des molécules dans l'état excité ou par l'interaction d' ions moléculaires. Les radicaux libres ou les ions moléculaires peuvent réagir par la liaison directe à la chaîne de polymère ou par l'initiation de réactions de greffage. La chimie du processus est basée sur la formation de macroradicaux sur la chaîne d'élastomères qui se recombinent, en résultant la structure finale. Dans cet article, on montre l'effet d'un rayonnement ionisant sur des mélanges à base de copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et cyanurate de triallyle (TAC). Les échantillons ont été soumis à des traitements à faisceau d'électrons avec des doses de 50 kGy à 500 kGy. La réticulation par irradiation des échantillons EVA/TAC a été évaluée par la détermination de la fraction de gel et de la densité de réticulation. La densité de réticulation des échantillons a été déterminée en mesurant le degré de gonflement dans un solvant (toluène) à 23-25°C, en appliquant les équations modifiées bien connues Flory-Rehner pour les réseaux tétra-fonctionnels, dans lesquelles les valeurs du paramètre de solubilité ont été calculés selon Small, Hoy et Krevelen. Les analyses sol-gel et la densité de réticulation ont montré que les échantillons ont la tendance à réticuler après l'irradiation à faisceau d'électrons. Ainsi, avec l'augmentation de la dose absorbée, on constate une augmentation de la fraction de gel, des fractions volumiques du polymère dans les échantillons gonflés à l'équilibre (v2m) et la densité de réticulation (v), et une diminution du taux de gonflement G (la quantité de polymère soluble dans le toluène). La valeur la plus élevée du degré de réticulation a été obtenue pour l'échantillon irradié avec une dose de 350 kGy.

MOTS CLÉS: copolymère d'éthylène vinyle acétate, cyanurate de triallyle, réticulation, faisceau d'électrons

* *Correspondence to: Elena MĂNĂILĂ, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: elena.manaila@inflpr.ro*

## INTRODUCTION

Electron beam (EB) vulcanization has demonstrated extremely positive results compared to the conventional curing system, such as: no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature, no oxidative degeneration in polymers as observed in classical cross-linking, direct cross-linking by C-C linkage by EB, extremely strong bonds, high degree of cross-linking, extremely short curing cycles, extremely high tensile strength; extremely high resistance to compression set; extremely high resistance to oils, grease, lubricants; highly improved accelerated ageing properties, very high productivity, perfect for thin products, lower material waste, etc. [1].

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 polymers as cable insulators. 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 [2, 3]. EVA is available as a plastic, thermoplastic elastomer or rubber material, depending on the vinyl acetate (VA) content in the copolymer. EVA containing 28% VA is a thermoplastic elastomer, and a rubber when the polymer contains 50% VA [3, 4]. An important stage in the EVA processing technology is cross-linking. It consists in forming 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. It has to be cured radically by means of peroxides or high-energy radiation [3].

## INTRODUCERE

Vulcanizarea cu electroni acceleraţi (EA) a condus la obţinerea unor rezultate superioare comparativ cu tehnicile convenţionale de reticulare, cum ar fi acelea legate de degradarea polimerului la temperatură (tratamentul cu radiaţii având loc la temperatura camerei), legate de îmbătrânirea oxidativă a polimerilor observată în reticularea clasică, deoarece prin EA se formează legături C-C care sunt foarte puternice, se obţine un grad mare de reticulare, ciclurile de tratament sunt extrem de scurte, se obţin materiale cu rezistenţă mare la tracţiune şi compresie, rezistenţă la uleiuri, grăsimi şi lubrifianţi, comportare bună la îmbătrânire accelerată, productivitatea procesului este foarte mare, se pretează foarte bine la tratarea produselor subţiri, pierderea de material este foarte mică etc. [1].

Copolimerii de tip etilen vinil acetat - EVA (Figura 1) sunt polimeri structuraţi aleator, cu rezistenţă la ozon şi în 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 şi alte 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 [2, 3]. EVA este disponibil ca material plastic sau elastomer termoplastic sau cauciuc, în funcţie de conţinutul de acetat de vinil (VA). Spre exemplu, când EVA conţine 28% VA, este elastomer termoplastic, iar când polimerul conţine 50% VA, este cauciuc [3, 4]. O etapă importantă în tehnologia de procesare a EVA este reticularea. Aceasta constă în formarea punţilor de legătură 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 al radiaţiilor de energie înaltă [3].

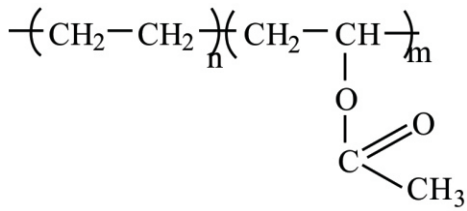



Figure 1. Structure of EVA (ethylene-vinyl-acetate copolymer)
Figura 1. Structura EVA (copolimer etilen-vinil-acetat)

Several researchers suggest that appropriate polyfunctional monomers-PFMs (co-agents) in polymer matrix [5, 6] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [3, 7, 8]. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [9]. They are used as reactive additives to boost the vulcanization efficiency [10-12].

This paper presents the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate (TAC) on the crosslink density and gel fraction of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) crosslinked by electron beam (EB) processing.

Mai mulţi cercetători sugerează că o serie de monomeri polifuncţionali - MPF (co-agenţi) adecvaţi [5, 6] pot fi introduşi în matricea polimerică pentru a obţine proprietăţile fizice dorite ale cauciucului la doze mai mici de iradiere [3, 7, 8]. Co-agenţii sunt molecule organice multi-funcţionale extrem de reactive faţă de radicalii liberi [9]. Ei sunt folosiţi ca aditivi reactivi pentru a creşte eficienţa de vulcanizare [10-12].

În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncţional trialilcianurat (TAC) asupra densităţii de reticulare şi fracţiei de gel ale copolimerului de tip EVA reticulat prin procesarea cu EA.

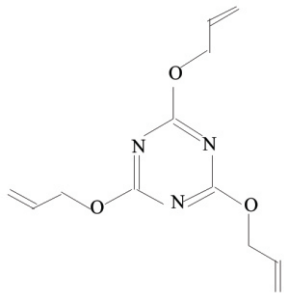



Figure 2. Structure of TAC (triallylcyanurate)
Figura 2. Structura TAC (trialilcianurat)

Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined for a dose range of 50 kGy to 500 kGy.

S-a determinat influenţa dozei de iradiere asupra fracţiei de gel şi a densităţii de reticulare ale probelor iradiate cu doze de la 50 kGy la 500 kGy.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The following materials were used in the study:

- EVA copolymer Elvax 260, DuPont, USA (27.8% wt% VA content, flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load);
- antioxidant pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) Irganox 1010 (CIBA-BASF, Germany);
- polyfunctional monomer - triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70, Lehmann&Voss&Co., Germany (26% percentage of ash, density 1.34 g/cm$^3$, 30% active synthetic silica).

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

Materiile prime utilizate în experimente au fost următoarele:

- copolimerul EVA Elvax 260, DuPont, SUA (27,8% wt% vinil acetat, indice de curgere (MFI) 5,5 g/10 min la 190°C cu o apăsare de 2,16 kg);
- antioxidant pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) Irganox 1010 (CIBA-BASF, Germania);
- monomer polifuncţional - trialilcianurat Luvomaxx TAC DL 70, Lehmann&Voss&Co., Germania (26% cenuşă, densitate 1,34 g/cm$^3$, 30% dioxid de siliciu activ sintetic).

### 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 (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 6 min. Plates required for tests (gel fraction and crosslink density) have been made by compression molding, 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.

### Experimental Installation and Sample Irradiation

EB irradiation experiments were carried out with an electron linear accelerator of 6.23 MeV and 75 mA (ALIN-10). 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 kGray or kJ $kg^{-1}$ and absorbed dose rate (D*) expressed in kGy $s^{-1}$ or kJ $kg^{-1}$ $s^{-1}$. For EB 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 in atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

### Laboratory Tests

The sol-gel analysis was performed on cross-linked EVA/TAC samples to determine the mass fraction of insoluble EVA (the cross-linked material resulting from network-forming cross-linking process) samples (gel fraction). The samples (1.0x1.0 cm) were swollen in toluene and extracted after 24 h in order to remove any scissioned fragments and unreacted materials. The networks were then dried in air for 6 days, and reweighed. The gel fraction was calculated as:

### Prepararea probelor

Amestecurile au fost realizate 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 (părţi la 100 părţi de cauciuc) TAC şi 1 phr Irganox 1010. Parametrii de lucru au fost: temperatura de 70±5°C, fricţia 1:1.1 şi timpul total de amestecare de 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea testelor (fracţia de gel şi grad de reticulare) 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.

### Instalaţia experimentală şi iradierea probelor

Experimentele de iradiere cu EA s-au realizat utilizând un accelerator liniar de electroni având energia de 6,23 MeV şi curentul mediu de fascicul de 75 mA (ALIN-10). 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 durată 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 kGray sau kJ $kg^{-1}$, şi debitul dozei de iradiere (D*), exprimat în kGy $s^{-1}$ sau kJ $kg^{-1}$ $s^{-1}$. Probele de cauciuc supuse iradierii cu EA 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 sandvici conţinând câte zece probe, la presiune atmosferică şi la temperatura camerei (25°C).

### Testele de laborator

Analiza sol-gel a fost efectuată pe probele de EVA/TAC reticulate cu scopul de a determina fracţia de masă insolubilă de EVA (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 masa cunoscută) au fost imersate (şi astfel gonflate) în solvent (toluen) pentru 24 h, cu scopul de a îndepărta atât fragmentele scindate, cât şi materialul nereacţionat. Probele au fost apoi uscate în aer timp de 6 zile şi recântărite. Fracţia de gel a fost calculată astfel:

$$\begin{matrix} Gel-fraction \\ Fractia-de-gel \end{matrix} = \frac{W_3}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

where $W_3$ and $W_1$ are the weight of the dried sample after extraction and the weight of the sample before extraction, respectively [13, 14]. The results reported were the average of five specimens.

The number of moles of crosslinked basic units per weight unit of the crosslinked polymer is called crosslink 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 applying 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 drying in air 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 $\nu_{2m}$ 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) [13, 14]. Rezultatele raportate sunt media a cinci determinări.

Numărul de moli al unităţilor reticulate pe 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°, prin aplicarea bine cunoscutei ecuaţii modificate Flory-Rehner pentru reţele tetra-funcţionale. Probele (2mm grosime) au fost iniţial cântărite ($W_1$) şi imersate în solvent (toluen) pentru 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 a 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 $\nu_{2m}$ au fost determinate plecând de la gradul de gonflare *G,* după cum urmează:

$$\nu_{2m} = \frac{1}{1+G} \quad (2)$$

where:

unde:

$$G = \frac{W_2 - W_3}{W_3} \times \frac{\rho_r}{\rho_s} \quad (3)$$

$\rho_e$ and $\rho_s$ are the densities of elastomer samples and solvent, respectively.

The crosslink density, ν, was determined using the Flory-Rehner relationship:

unde $\rho_e$ şi $\rho_s$ reprezintă densitatea elastomerului şi respectiv a solventului.

Densitatea de reticulare, ν, s-a determinat 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), $\nu_{2m}$ is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling, Φ = 4 is the cross-link functionality and $\chi_{12}$ is the polymer-toluene interaction parameter.

unde $V_1$ = 106.5 $cm^3$/mol este volumul molar al solventului (toluen), $\nu_{2m}$ este volumul fracţiei polimerului din proba gonflată la echilibru, Φ = 4 reprezintă funcţionalitatea reticulării, iar $\chi_{12}$ este parametrul de interacţiune polimer-solvent.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Vulcanization by EB irradiation involves the interaction of electron energy and an elastomer. Ionizing radiation produces an excitation of polymer molecules in the vicinity of the impinging radiation. The energies associated with the excitation are dependent on the irradiation dosage and voltage (velocity) of electrons [15]. The interaction results in formation of free radicals by dissociation of molecules in the excited state or by interaction of molecular ions. The free radicals or molecular ions can react by connecting the polymer chains directly or by initiating grafting reactions [16]. The chemistry of the process is based on macroradical formation from elastomer chains, which recombine causing structuring [17, 18].

The induced crosslinking of EVA/TAC samples was evaluated with gel fraction (crosslinked polymer content) and crosslink density determination.

In order to determine crosslinking density, it is necessary to know the parameter χ, the Flory–Huggins interaction parameter between solvent and polymer, which can be determined according to Blanks and Prausnitz [19], by applying the following equation:

## REZULTATE ŞI DISCUŢII

Vulcanizarea prin iradiere cu EA se bazează pe interacţiunea dintre energia electronilor şi elastomerul supus acestui tratament. Radiaţia ionizantă produce o excitare a moleculelor de polimer în imediata apropiere a zonei afectate de aceasta. Energiile asociate sunt dependente de doza de iradiere şi de tensiunea (viteza) electronilor [15]. În urma acestei interacţiuni se obţin radicali liberi formaţi prin disocierea moleculelor aflate în stare excitată sau prin interacţiunea ionilor moleculari. Radicalii liberi sau ionii moleculari pot reacţiona prin legarea directă de lanţul polimeric sau prin iniţierea reacţiilor de grefare [16]. Chimia procesului se bazează pe formarea de macroradicali pe lanţul elastomeric, care se recombină determinând structura finală [17, 18].

Reticularea prin iradiere a probelor EVA/TAC a fost evaluată prin determinarea fracţiei de gel şi a densităţii de reticulare.

Pentru determinarea densităţii de reticulare este necesară cunoaşterea parametrului χ, care reprezintă parametrul de interacţiune Flory-Huggins între solvent şi polimer şi poate fi calculat conform Blanks şi Prausnitz [19] prin aplicarea ecuaţiei:

$$\chi = \chi_S - \chi_H = \chi_S + \frac{V_{mS}}{RT}\left(\delta_S - \delta_P\right)^2 \quad (5)$$

where: $\chi_S$ is the entropic contribution of this parameter (usually 0.34, according Blanks and Prausnitz [19]); $\chi_H$ is the enthalpic contribution, obtained from the molar volume of a solvent, $V_{mS,}$, universal gas constant R, absolute temperature T(K) and the Hildebrand solubility parameters of the polymer ($\delta_P$) and the solvent ($\delta_S$).

The Hildebrand solubility parameters of the solvent, toluene, $\delta_S$, is 18.2 $(MPa)^{1/2}$ [20]. The solubility parameter of a polymer can be estimated by using one of several group-contribution methods, such as those given by Small, Hoy and Van Krevelen. Calculation of $\delta_P$ by a group-contribution method requires the value of a molar attraction constant, $F_i$, for each chemical group in the polymer repeating unit. The solubility parameter of a polymer is then calculated from molar attraction constants and the molar volume of the polymer, V ($cm^3$ $mol^{-1}$), as:

unde: $\chi_S$ reprezintă contribuţia entropică (este 0,34, conform Blanks şi Prausnitz [19]); $\chi_H$ reprezintă contribuţia entalpică, obţinută pe baza: $V_{mS,}$ volumul molar al solventului, R constanta universală a gazelor, T temperatura absolută (K) şi parametrii Hildebrand de solubilitate pentru polimer ($\delta_P$) şi solvent ($\delta_S$).

Parametrul de solubilitate Hildebrand al solventului utilizat în cazul de faţă (toluenul), $\delta_S$, este 18,2 $(MPa)^{1/2}$ [20]. Parametrul de solubilitate al polimerului se poate estima prin utilizarea uneia dintre metodele bazate pe contribuţia grupărilor, cum ar fi cele puse la punct de Small, Hoy sau Van Krevelen. Calculul $\delta_P$ utilizând metoda contribuţiei de grup se bazează pe constanta de atracţie molară, $F_i$, pentru fiecare unitate care se repetă în polimer. Parametrul de solubilitate al polimerului se calculează ca raport între constantele de atracţie molară şi volumul molar al polimerului, V ($cm^3$ $mol^{-1}$), prin ecuaţia:

$$\delta_P = \frac{\sum F_i}{V} \tag{6}$$

The molar volume of the EVA is 119, 5239 $cm^3$ $mol^{-1}$. A listing of the molar attraction constants, $F_i$, for chemical group in EVA repeating-unit and the molar attraction constant for the repeating unit of EVA, $\sum F_i$, by Small, Hoy and Krevelen [18] is given in Tables 1 and 2.

Volumul molar al copolimerului EVA este 119, 5239 $cm^3$ $mol^{-1}$. O listă a constantelor de atracţie molară ale moleculelor care se repetă în polimerul EVA, $F_i$, şi suma constantelor de atracţie $\sum F_i$ după Small, Hoy şi Krevelen sunt date în Tabelele 1 şi 2.

Table 1: Molar attraction constants, $F_i$ at 25°C for repeating units of EVA
Tabelul 1: Constantele de atracţie molară, $F_i$, la 25°C, pentru unităţile care se repetă ale EVA

| Group *Grupare* | Molar attraction constant, F (MPa)$^{1/2}$ *Constantă de atracţie molară, F (MPa)$^{1/2}$* | | |
|---|---|---|---|
| | Small | Hoy | Van Krevelen |
| $-CH_3$ | 438 | 303 | 420 |
| $-CH_2-$ | 272 | 269 | 280 |
| >CH- | 57 | 176 | 140 |
| -COO- (ester) | 634 | 668 | 512 |

Table 2: The molar attraction constant for the repeting unit of EVA
Tabelul 2: Constantele de atracţie molară pentru unităţile care se repetă ale EVA (Elvax 260)

| Group *Grupare* | Number of groups *Număr de grupări* | Small | | Hoy | | Van Krevelen | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | F | $F_i$ | F | $F_i$ | F | $F_i$ |
| $-CH_3$ | 1 | 438 | 438 | 303 | 303 | 420 | 420 |
| $-CH_2-$ | 3 | 272 | 816 | 269 | 807 | 280 | 840 |
| >CH- | 1 | 57 | 57 | 176 | 176 | 140 | 140 |
| -COO- (ester) | 1 | 634 | 634 | 668 | 668 | 512 | 512 |
| $\sum F_i$ | | | 1.945 | | 1.954 | | 1.912 |

Table 3 gives the results obtained for the solubility parameter (by Small, Hoy and Krevelen) and for the Flory–Huggins interaction parameter between solvent and polymer, χ.

În Tabelul 3 sunt date rezultatele obţinute pentru parametrul de solubilitate (după Small, Hoy and Krevelen) şi parametrul de interacţiune Flory–Huggins dintre solvent şi polimer, χ.

Table 3: Values of the solubility parameter (by Small, Hoy and Krevelen) and interaction parameter, χ
Tabelul 3: Valorile parametrului de solubilitate (conform Small, Hoy şi Krevelen) şi ale parametrului de interacţiune, χ

| Method *Metodă* | $\delta_P$ | χ |
|---|---|---|
| Small | 16,2729 | 0.4996 |
| Hoy | 16,3482 | 0.4874 |
| Van Krevelen | 15,9968 | 0.5486 |

The results presented in Figures 3-6 show that as EB dose increases, there is an increase of gel fraction, volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling ($v_{2m}$) and of cross-link density (v), and a decrease of swelling ratio *G* (toluene soluble polymer quantity). The samples were not subjected to crosslinking treatment (by irradiation treatment), but dissolved in toluene – under the same conditions.

Rezultatele prezentate în Figurile 3-6 arată că, pe măsură ce creşte doza de EA, are loc o creştere a fracţiei de gel, a fracţiunilor de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru ($v_{2m}$) şi a densităţii de reticulare (v), şi o scădere a gradului de gonflare *G* (cantitatea de polimer solubilă în toluen). Probele nu au fost supuse tratamentului de reticulare (prin iradiere), ci dizolvate în toluen – în aceleaşi condiţii.

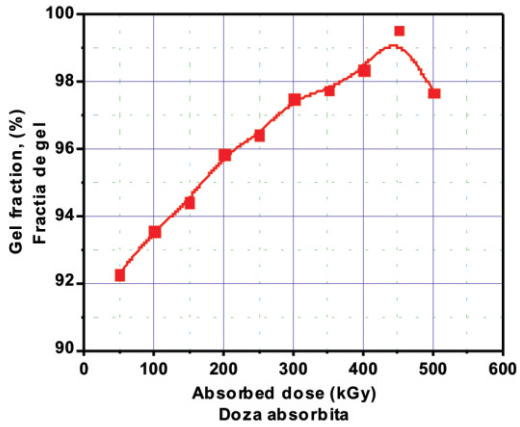



Figure 3. Gel fraction versus irradiation dose
Figura 3. Fracţia de gel în funcţie de doza de iradiere

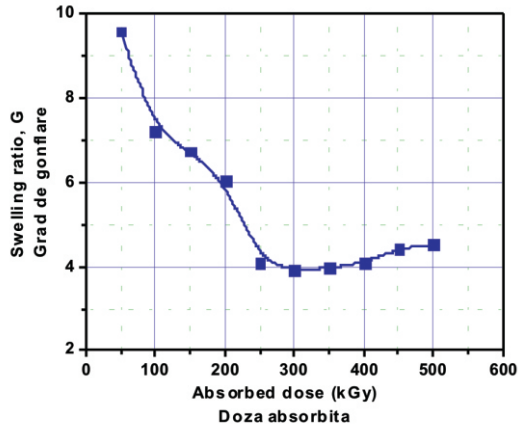



Figure 4. Swelling ratio G fraction versus irradiation dose
Figura 4. Gradul de gonflare, G, în funcţie de doza de iradiere

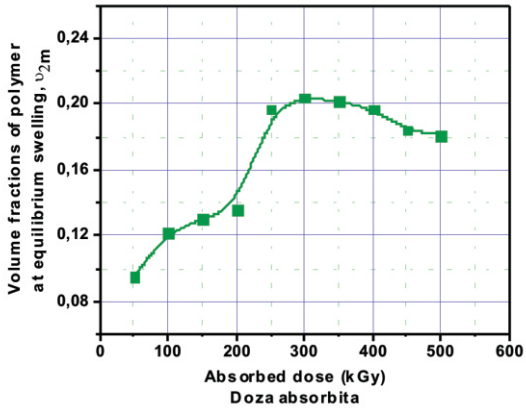



Figure 5. Volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling $v_{2m}$ versus irradiation dose
Figura 5. Fracţiunile de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru $v_{2m}$ în funcţie de doza de iradiere

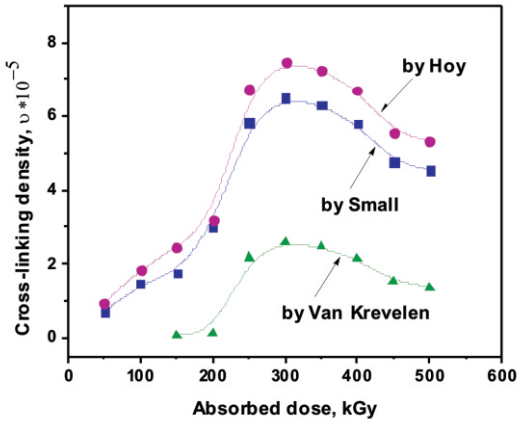



Figure 6. Crosslinking density versus irradiation dose
Figura 6. Densitatea de reticulare în funcţie de doza de iradiere

Un-irradiated samples were found to be easily soluble in toluene, however, blends irradiated to a dose >50 kGy were insoluble due to the formation of a three-

S-a constatat că probele neiradiate sunt uşor solubile în toluen, însă amestecurile iradiate la o doză de >50 kGy au fost insolubile din cauza formării unei

dimensional network. The gel fraction, swelling ratio G and volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling $\nu_{2m}$ are a measure of the crosslinking density and it can be observed that as the absorbed dose increases, the croslinking density increases to 350 kGy, then begins to decrease. A decrease of cross-linking rate is noticed with the increase of irradiation dose over 350 kGy. This can be interpreted as the starting point of the degradation process. It is known that sample irradiation may lead to simultaneous polymerization, grafting, crosslinking or degradation reactions. Depending on the irradiation dose, working conditions, blend composition, etc., a certain reaction prevails.

## CONCLUSIONS

In order to investigate the effect of ionizing radiation on EVA/TAC samples, the latter were subjected to electron beam treatment with doses ranging between 50 kGy and 500 kGy. Sol-gel analysis and cross-linking density have shown that samples tend to crosslinking after electron beam irradiation. Following the results obtained, it was observed that increasing the irradiation dose leads to an increase in crosslinking density. The highest value of the crosslinking rate was obtained for the sample irradiated with a dose of 350 kGy. Over this dose, samples began to degrade, which is observed from the decrease of crosslinking rate. The results demonstrate that the crosslinking density of EVA/TAC elastomer proves to depend on the irradiation dose. It was concluded that the crosslinking density values of the samples differ depending on the method by means of which the Flory-Huggins interaction parameter between solvent and polymer χ was calculated. It was found that the highest values were obtained when cross-linking densities were calculated using the Flory-Huggins χ interaction parameter values determined using the Hoy method, followed by those determined using the Small method and then those determined using the Van Krevelen method.

reţele tridimensionale. Fracţiunea de gel, gradul de gonflare *G* şi fracţiunile de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru $\nu_{2m}$ reprezintă o măsură a densităţii de reticulare şi se poate observa că, pe măsură ce creşte doza absorbită, densitatea de reticulare creşte până la 350 kGy, apoi începe să scadă. Cu creşterea dozei de iradiere peste 350 kGy, se observă o scădere a gradului de reticulare. Acest fapt poate fi interpretat ca un început al procesului de degradare. Se cunoaşte că prin iradierea probelor pot avea loc simultan reacţii de polimerizare, grefare, reticulare sau degradare. În funcţie de doza de iradiere, de condiţiile de lucru, de compoziţia amestecurilor etc., predomină o anumită reacţie.

## CONCLUZII

În scopul de a investiga efectul radiaţiei ionizante asupra probelor de EVA/TAC, acestea au fost supuse tratamentului cu electroni acceleraţi cu doze cuprinse între 50 kGy şi 500 kGy. Analizele sol-gel şi densitatea de reticulare au arătat că probele au tendinţa de reticulare în urma iradierii cu electroni acceleraţi. În urma rezultatelor obţinute s-a observat că prin creşterea dozei de iradiere, creşte densitatea de reticulare. Cea mai mare valoare a gradului de reticulare s-a obţinut pentru proba iradiată cu o doză de 350 kGy. Peste aceasta doză probele au început să se degradeze, fapt observat prin scăderea gradului de reticulare. Astfel, rezultatele obţinute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EVA/TAC se dovedeşte a fi o funcţie a dozei de iradiere. S-a concluzionat faptul că valorile densităţilor de reticulare ale probelor diferă în funcţie de metoda prin care a fost calculat parametrul de interacţiune Flory–Huggins dintre solvent şi polimer χ. S-a observat că cele mai mari valori s-au obţinut atunci când densităţile de reticulare au fost calculate utilizând valorile parametrului de interacţiune Flory–Huggins χ determinat utilizând metoda Hoy, urmate de cele utilizând metoda lui Small şi apoi de cele utilizând metoda Van Krevelen.

## REFERENCES


1. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A.K., Electron-beam modification of nitrile rubber in the presence of polyfunctional monomers, *J Appl Polym Sci*, **2005**, 95, 2, 435-447.
6. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., Effect of concentration of polyfunctional monomers on physical properties of acrylonitrile–butadiene rubber under electron-beam irradiation, *Radiat Phys Chem,* **2005,** 73, 3, 155-158.
7. 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.
8. 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.
9. Alvarez Grima, M.M., Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers*,* PhD Thesis, Printed by Print Partners Ipskamp, ISBN: 90-365-2456-3, Enschede, Netherlands, **2007**, 11-25.
10. Endstra, W.C., Application of coagents for peroxide crosslinking, *Kaut Gummi Kunstst,* **1990***,* 43, 9, 790-793.
11. Dikland, H.G., Ruardy, T., Van der Does, L., Bantjes, A., New coagents in peroxide vulcanization of EPM*, Rubber Chem Technol*, **1993**, 66, 5, 693-711.
12. Stelescu, M.D., Gurau, D., Craciun, G., Manaila, E., Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EV A/PVC blends irradiation with electron beam in the presence of triallylisocyanurate, *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2013**, 13, 2, 111-124.
13. Stelescu, M.D., Influence of the Curing System on the Properties of Thermoplastic Vulcanized EPDM / Plasticized PVC, *Materiale plastice*, **2011**, 48, 3, 240-244.
14. Stelescu, M.D., Characteristics of silicone rubber blends, *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2010**, 10, 3, 51-58.
15. Banik, I., Bhowmick, A.K., Effect of electron beam irradiation on the properties of cross-linked rubbers, *Radiat Phys Chem, **2000,*** **58**, 293-298.
16. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., Application of Taguchi method in determining optimum level of curing system of NBR/PVC blend, *J Polymer Eng*, **2006**, 102, 6, 5358-5362.
17. Bhattacharya, A., Radiation and industrial polymers, *Prog Polym Sci,* **2000**, 25, 371-401.
18. Bohm, G.G.A., Tveekrem, J.O., The radiation chemistry of elastomers and its industrial applications, *Rubber Chem Technol,* **1982**, 55, 575-668.
19. Diez, E., Camacho, J., Diaz, I., Ovejero, G., Turbidimetric and intrinsic viscosity study of EVA copolymer–solvent systems, *Polym Bull*, **2014,** 71, 193–206.
20. Fried, J., Polymer Science and Technology, 2nd Edition, Published Jun 30, **2003** by Prentice Hall, ISBN-13: 978-0-13-018168-8, Chapter 3: Conformation, Solutions, and Molecular Weight, 113-117.


Article received/Data primirii articolului: 19.02.2014
Accepted/Acceptat la data: 28.02.2014

# SYSTEM FOR MEASURING THE WALKING SPEED OF A HUMAN SUBJECT ON A FORCE PLATE

# SISTEM DE MĂSURARE A VITEZEI DE DEPLASARE A SUBIECTULUI UMAN LA MERSUL PE O PLATFORMĂ DE FORŢĂ

**Viorel GHEORGHE[1], Ana Maria VASILESCU[2*], Mirela PANTAZI[2]**

[1]"Politehnica" University – Faculty of Mechanical Engineering and Mechatronics, Bucharest, Romania, e-mail: viorel.gheorghe@gmail.com

[2]INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro

**SYSTEM FOR MEASURING THE WALKING SPEED OF A HUMAN SUBJECT ON A FORCE PLATE**

ABSTRACT. This paper presents the development of a system for measuring the walking speed on a force plate that measures ground reaction. The walking speed measurement system must meet the following criteria: minimal impact on the force plate, easy installation/dismantling, speed must be detected "without contact" and speed of subject must be detected irrespective of the subject's clothing colour, it must provide the possibility of using several types of force plate, it must allow the addition of new functions and have a competitive price. Ground reaction force was measured using the AMTI's AccuGait force plate and the NetForce component, while analysis was performed using the BioAnalysis module. To assess the three components of the ground reaction force provided by the force plate, for a subject not wearing shoes, walking at different speeds, two measurement sessions were organized: placing optical barriers of the walking speed measurement system at distances of 2.5 m and 0.7 m, respectively. Upon analyzing the values obtained in this case study, we can observe an increase in values of the following components: vertical component, Fz, medio-lateral component, Fy and anterior-posterior component, Fx at the speed of 2.33 m/s, compared to those obtained at 0.6 m/s. By comparing values provided by the force plate with optical barriers of the walking speed measurement system placed at distances of 2.5 m and 0.7 m, respectively, very small differences can be noticed. Therefore, the position of optical barriers does not affect the measurement of ground reaction force components.

KEY WORDS: speed, walking, ground reaction force

**SISTEM DE MĂSURARE A VITEZEI DE DEPLASARE A SUBIECTULUI UMAN LA MERSUL PE O PLATFORMĂ DE FORŢĂ**

REZUMAT. În cadrul acestei lucrări se prezintă realizarea unui sistem de măsurare a vitezei de deplasare deasupra unei platforme de măsurare a reacţiunii solului. Sistemul de măsurare a vitezei de deplasare trebuie să respecte următoarele criterii: impact minim asupra platformei, permiterea unei montări/demontări facile, detecţia vitezei să se realizeze „fără contact" şi cea a subiectului să se realizeze indiferent de culoarea îmbrăcămintei subiectului, să ofere posibilitatea folosirii la mai multe tipuri de platforme de forţă, să permită adăugarea unor noi funcţiuni şi să fie la un preţ competitiv. Măsurarea forţei de reacţiune a solului s-a realizat cu platforma AMTI's AccuGait, folosind componenta NetForce, iar analiza acesteia s-a realizat cu modulul BioAnalysis. Pentru evaluarea celor trei componente ale forţei de reacţiune a solului furnizate de platforma de forţă, în cazul unui subiect ce nu poartă încălţăminte, mergând cu viteze diferite, au fost organizate două sesiuni de măsurare: amplasarea barierelor optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţa de 2,5 m, respectiv 0,7 m. Analizând valorile obţinute în acest studiu de caz, se poate observa o creştere a valorilor componentelor: verticale Fz, medio-laterale Fy şi a celei antero-posterioare Fx la viteza de 2,33 m/s faţă de cele obţinute la 0,6 m/s. Prin compararea valorilor furnizate de platforma de forţă având barierele optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţele de 2,5 m şi 0,7 m, se observă diferenţe foarte mici. Deci, amplasarea barierelor optice ale sistemului nu influenţează măsurarea valorilor componentelor forţei de reacţiune a solului.

CUVINTE CHEIE: viteză, mers, forţa de reacţiune a solului

**SYSTÈME DE MESURER LA VITESSE DE MARCHE D'UN SUJET SUR UNE PLATEFORME DE FORCE**

RÉSUMÉ. Dans cet article on présente le développement d'un système de mesurer la vitesse de marche sur une plateforme qui mesure la réaction du sol. Le système de mesurer la vitesse de marche doit répondre aux critères suivants : un impact minimal sur la plateforme, permettre un montage/démontage facile, la détection de la vitesse doit être "sans contact" et cela du sujet doit être détectée sans tenir compte de la couleur de l'habillement du sujet, fournir la possibilité d'utiliser plusieurs types de plateforme de force, permettre d'ajouter de nouvelles fonctions et d'avoir un prix compétitif. La force de réaction du sol a été mesurée avec la plateforme AccuGait de AMTI en utilisant le composant NetForce et on a effectué l'analyse en utilisant le module BioAnalysis. Pour évaluer les trois composantes de la force de réaction du sol fournis par la plateforme de force, pour un sujet marchant sans chaussures à des vitesses différentes, on a organisé deux sessions de mesure : en installant les barrières optiques du système de mesurer la vitesse de marche aux distances de 2,5 m et 0,7 m. L'analyse des valeurs obtenues dans cette étude de cas a montré une augmentation dans les composants suivants: le composant vertical Fz, le composant médio-latéral Fy et le composant antéro-postérieur Fx à une vitesse de 2,33 m/s, par rapport à celles obtenues à 0,6 m/s. En comparant les valeurs fournis par les barrières optiques du système de mesurer la vitesse de marche aux distances de 2,5 m et 0,7 m, on peut observer de petites différences. Donc, la position des barrières optiques du système n'affecte pas la mesure des valeurs des composantes de la force de réaction du sol.

MOTS-CLÉS: vitesse, marche, force de réaction du sol

* *Correspondence to: Ana Maria VASILESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro*

## INTRODUCTION

In order to scientifically design footwear for people with normal gait, who do not have severe pathologies, and thus contribute to optimization of methods of preventing medical complications manifested in the foot, it is necessary to use gait recording techniques and equipment. Previous studies have shown that measurement of plantar pressure [1] and ground reaction underlie the discovery of foot conditions, and walking speed is a crucial indicator in gait analysis. Measuring the walking speed in a clinical setting is carried out using various methods [2-3].

To measure the speed at which a subject is walking on a ground reaction measurement platform, it was necessary to create a system specifically for this purpose. The speed measurement system must meet a number of criteria:

- minimal impact on the force plate;
- easy installation/dismantling;
- speed must be detected "without contact";
- speed of subject must be detected irrespective of the subject's clothing colour;
- it must provide the possibility of using several types of force plate;
- it must allow the addition of new functions;
- competitive price.

## INTRODUCERE

În vederea proiectării pe baze ştiinţifice a încălţămintei destinate persoanelor cu mers normal, fără patologii severe, contribuind astfel la optimizarea metodelor de prevenţie a complicaţiilor medicale manifestate la nivelul piciorului, se impune utilizarea unor tehnici şi echipamente de înregistrare a mersului. Studiile anterioare au arătat că măsurarea presiunilor plantare [1], a reacţiunii solului, stau la baza descoperirii problemelor picioarelor, iar viteza de deplasare este un indicator fundamental în analiza mersului. Măsurarea vitezei de deplasare într-un cadru clinic se realizează folosind diferite metode [2-3].

Pentru măsurarea vitezei cu care un subiect se deplasează deasupra unei platforme de măsurare a reacţiunii solului, a fost necesară crearea unui sistem în acest scop. Sistemul de măsurare a vitezei trebuie să respecte o serie de criterii:

- impact minim asupra platformei de forţă;
- permiterea unei montări/demontări facile;
- detecţia vitezei să se realizeze „fără contact”;
- detecţia subiectului să se realizeze indiferent de culoarea îmbrăcămintei;
- să ofere posibilitatea folosirii la mai multe tipuri de platforme de forţă;
- să permită adăugarea unor noi funcţiuni;
- preţ competitiv.

## METHOD

The starting point for building the speed measurement system when walking on the force plate that meets the above criteria was the Arduino Duemilanove prototyping platform, Figure 1 [4].

## METODĂ

Pentru construirea sistemului de măsurare a vitezei de deplasare pe platforma de forţă care să îndeplinească criteriile amintite mai sus, s-a pornit de la platforma de prototipare Arduino Duemilanove, Figura 1 [4].

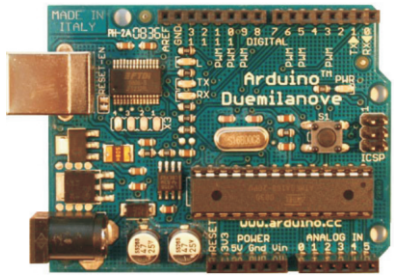



Figure 1. Ardunino Duemilanove prototyping platform [4]
Figura 1. Platforma prototipare Ardunino Duemilanove [4]

This allowes us to reduce design and implementation time of the adopted solution. To easily and safely connect most component elements of the system, a custom-made "Arduino" shield was created.

"No contact" detection of subject under the above conditions is carried out by two WE-M4D optical sensors, each containing a modulated light transmitter and an optical receiver, respectively. Transmitted light is reflected in a reflector and captured by the receiver. If the luminous flux is interrupted by an object interposed between the transducer and the reflector, the transducer sends a logical signal "1" for as long as the luminous flux is disrupted, Figure 2 [5].

Acest lucru a permis reducerea timpului de proiectare şi implementare a soluţiei adoptate. Pentru conectarea uşoară şi sigură a majorităţii elementelor ce intră în componenţa sistemului s-a realizat un scut „Arduino” personalizat.

Detecţia „fără contact” a subiectului în condiţiile menţionate anterior este realizată de către doi senzori optici WE-M4D, care conţin fiecare câte un emiţător de lumină modulată, respectiv câte un receptor optic. Lumina ce este emisă se reflectă într-un catadioptru şi este captată de receptor. În cazul în care fluxul luminos este întrerupt de către un obiect interpus între traductor şi catadioptru, traductorul va trimite un semnal logic „1” atâta timp cât fluxul luminos este perturbat, Figura 2 [5].

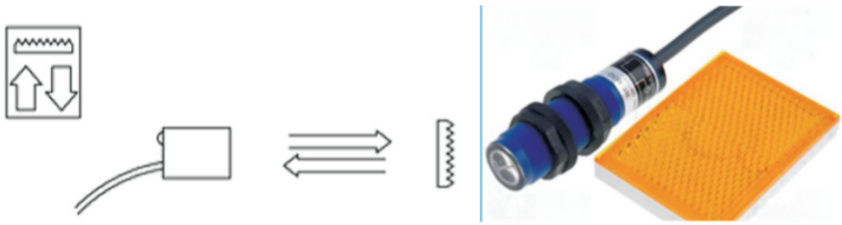


Figure 2. WE-M4D retro-reflective optical sensor [5]
Figura 2. Senzor optic retro-reflectiv WE-M4D [5]

**Block Diagram of Speed Measuring System**

The speed measurement system is schematically presented in Figure 3. It is made up of a central unit 1 and two optical barriers: the first one consists of transducer $T_1$ 2, working in tandem with receptor 3, and the second one consists of transducer $T_2$ 4 and receptor 5. When subject 7 steps onto the force plate 6 and activates the first optical barrier, a timer starts and stops when the second optical barrier is activated. Knowing the distance "d" between the two barriers and the time it took to cover it, the average speed of the subject is determined.

**Schema bloc a sistemului de măsurare a vitezei**

Sistemul de măsurare a vitezei este prezentat schematic în Figura 3. Acesta este alcătuit dintr-o unitate centrală 1 şi două bariere optice: prima este formată de traductorul $T_1$ 2, ce lucrează în tandem cu catadioptrul 3, respectiv a doua, ce este formată din traductorul $T_2$ 4 şi catadioptrul 5. În momentul în care subiectul 7 păşeşte pe platforma de forţă 6 şi activează prima barieră optică, se porneşte un cronometru ce se va opri în momentul activării celei de-a doua bariere optice. Cunoscându-se distanţa „d” dintre cele două bariere şi timpul în care aceasta a fost străbătută, se determină viteza medie a subiectului.

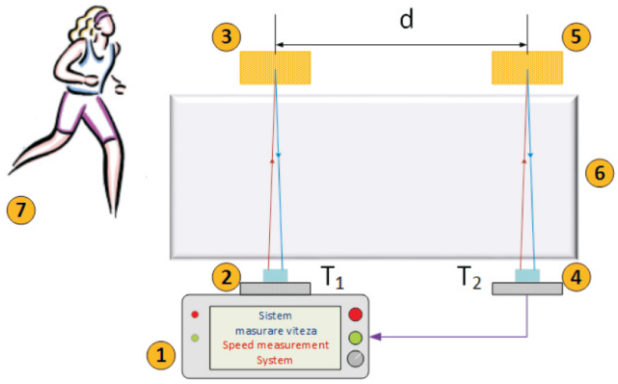



Figure 3. Speed measuring system
Figura 3. Sistem de măsurare viteză

**The Central Unit of Speed Measuring System**

It consists of the following elements, Figure 4:

- *1* – Arduino Duemilanove chip:
  - ATmega368 microcontroller;
  - 14 digital input/output pins;
  - 6 analog input pins;
  - USB programming;
  - voltage 7-12V;
- *2, 3* – subassembly consisting of the retro-reflective optical transducer with WE-M4D reflector and 4N35 optocoupler that performs galvanic separation between the transducer and Arduino chip and correlates the different voltage levels on which these devices operate. Such a subassembly makes up an optical barrier;
- *4* – liquid crystal display and lighting of 16x2 alphanumeric characters;
- *5, 6* – normal red and green open button;
- *7* – incremental rotary encoder;
- *8, 9* – red and green LED indicators;
- *10* – piezo mini speaker, used for various acoustic warnings.

**Unitatea centrală a sistemului de măsurare a vitezei**

Aceasta este compusă din următoarele elemente, Figura 4:

- *1* – placa de dezvoltare Arduino Duemilanove:
  - microcontroler ATmega368;
  - 14 pini de intrare/iesire digitali;
  - 6 pini intrare analogici;
  - programare via USB;
  - tensiune alimentare 7-12V;
- *2, 3* – subansamblu format din traductorul optic retroreflectiv cu catadioptru WE-M4D şi optocuplorul 4N35 ce realizează separarea galvanică dintre traductor şi placa Arduino şi corelează nivelele de tensiune diferite cu care operează aceste dispozitive. Un asemenea subansamblu alcătuieşte o barieră optică;
- *4* – ecran cu cristale lichide şi iluminare de 16x2 caractere alfanumerice;
- *5, 6* – buton normal deschis de culoare roşie, respectiv verde;
- *7* – traductor incremental mecanic de rotaţie;
- *8, 9* – LED-uri indicatoare de culoare roşie, respectiv verde;
- *10* – minidifuzor piezo, folosit pentru diverse atenţionări acustice.

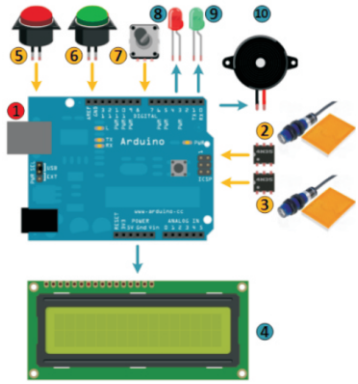



Figure 4. Central unit of the measuring system. Fritzing [6] was also used for representation
Figura 4. Unitatea centrală a sistemului de măsurare. Pentru reprezentare s-a utilizat şi Fritzing [6]

## Working Algorithm of the Speed Measuring System

When the system is powered, it runs a series of checks/initializations.

## Algoritmul de lucru al sistemului de măsurare a vitezei

La alimentarea cu tensiune a sistemului, acesta execută o serie de verificări/iniţializări.

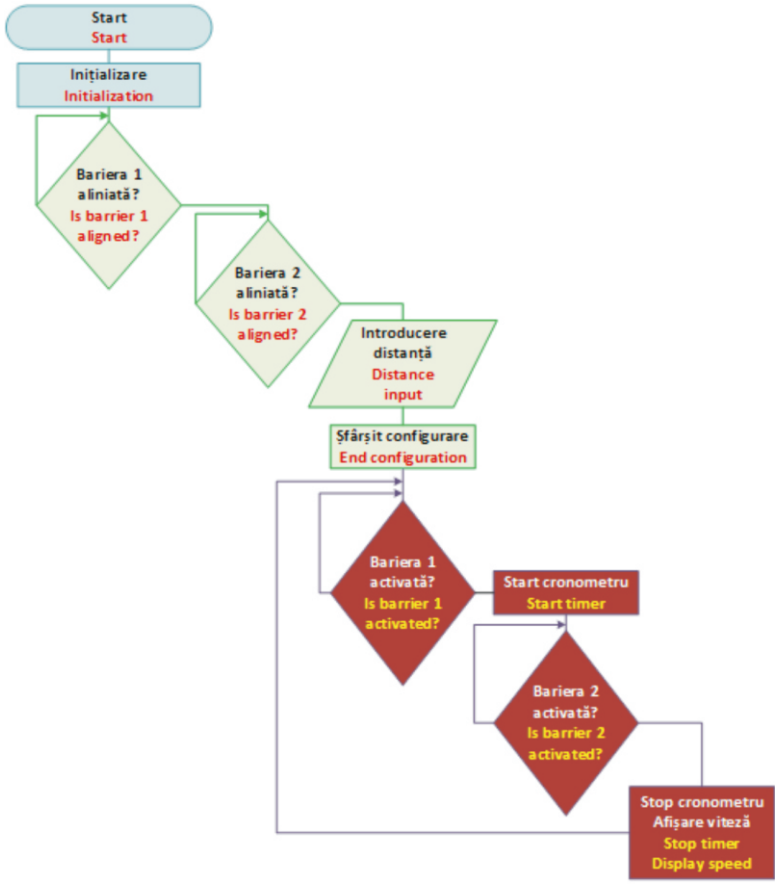



Figure 5. Working algorithm of the measuring system
Figura 5. Algoritmul de lucru al sistemului de măsurare

After this short period, the system configuration routine starts. The first optical barrier is aligned so that transducer $T_1$ correctly receives the signal reflected by its own reflector. When the alignment is correct, the red button on the central unit is pressed to confirm. The process is repeated for the second barrier.

Then the distance between the two barriers is entered using the incremental rotary encoder. This solution was chosen in order to be able to more easily enter the distance. The configuration is confirmed and the system is ready to go.

When the subject reaches the first optical barrier, the timer starts and stops when the subject reaches the second barrier. The activation of each barrier is accompanied by an acoustic signal.

The average speed of the subject is displayed on the LCD screen located to the front of the central unit.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Measuring Ground Reaction Force Based on Walking Speed

Ground reaction force was measured depending on the walking speed on AMTI's AccuGait force plate, using NetForce component, and its analysis was performed using the BioAnalysis module. For evaluation, two measurement sessions were organized:

- placing optical barriers of the walking speed measurement system at a distance of 2.5 m, Figure 6a;
- placing optical barriers of the walking speed measurement system at a distance of 0.7 m, Figure 6b.

A healthy female subject volunteered to participate in the study, aged 54 and weighing 70 kg, who walked on the track where the force plate was set up. Only those instances where the right foot landed entirely on the force plate were validated. The subject walked barefoot on the track.

După această scurtă perioadă se porneşte rutina de configurare a sistemului. Se aliniază prima barieră optică astfel încât traductorul $T_1$ să primească corect semnalul reflectat de catadioptrul propriu. Când alinierea este corectă se confirmă prin apăsarea butonului roşu de pe unitatea centrală. Se repetă procedeul şi pentru cea de-a doua barieră.

Apoi se introduce distanţa dintre cele două bariere prin intermediul traductorului incremental mecanic de rotaţie. S-a ales această soluţie pentru a putea introduce distanţa într-un mod mai facil. Se confirmă efectuarea configurării şi sistemul este gata de acţiune.

În momentul în care subiectul ajunge în dreptul primei bariere optice se porneşte cronometrarea ce se opreşte în momentul în care subiectul se află, de data aceasta, în zona celei de-a doua bariere. Activarea fiecărei bariere este însoţită de un semnal acustic.

Afişarea vitezei medie a subiectului este afişată pe ecranul LCD amplasat în zona frontală a unităţii centrale.

## REZULTATE ŞI DISCUŢII

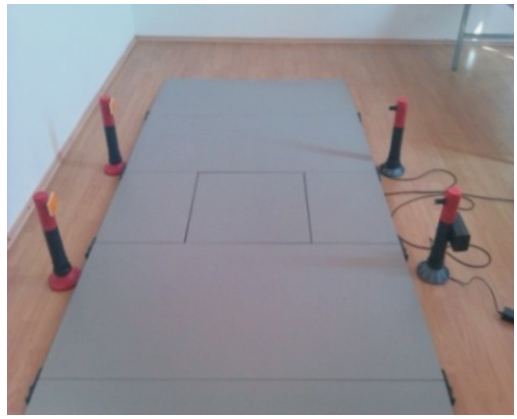
### Măsurarea forţei de reacţiune a solului în funcţie de viteza de deplasare

Măsurarea forţei de reacţiune a solului în funcţie de viteza de deplasare s-a realizat cu platforma de forţă AMTI's AccuGait, folosind componenta NetForce, iar analiza acesteia s-a realizat cu modulul BioAnalysis. Pentru evaluare, au fost organizate două sesiuni de măsurare:

- amplasarea barierelor optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţa de 2,5 m, Figura 6a;
- amplasarea barierelor optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţa de 0,7 m, Figura 6b.

La studiu a participat un voluntar de sex feminin sanatos cu vârsta de 54 ani, cu greutatea corporala de 70 kg, ce a mers pe pista în care a fost introdusa platforma de forta. Au fost validate numai acele treceri în care piciorul drept a aterizat în întregime pe suprafata platformei de forta. Subiectul a mers pe pista fara încaltaminte.

a.



b.

Figure 6. Position of optical barriers of the walking speed measuring system at distance: a = 2.5 m, b = 0.7 m
Figura 6. Amplasarea barierelor optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţa: a = 2,5 m, b = 0,7 m

The reference system of the force plate is presented in Figure 7.

Sistemul de referinţă al platformei de forţă este prezentat în Figura 7.

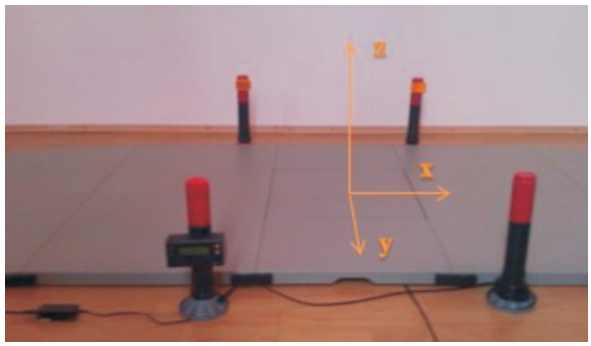



Figure 7. Reference system for AMTI's AccuGait force plate
Figura 7. Sistem de referinţă al platformei de forţă AMTI's AccuGait

**Measuring Ground Reaction Force Based on Walking Speed, with the Distance of 2.5 m between Optical Barriers**

Tables 1 and 2 present maximum values of the three components (Fz, Fy, Fx) of ground reaction force obtained at walking speeds ranging between 0.6÷2.33 m/s, with optical barriers placed at a distance of 2.5 m.

**Măsurarea forţei de reacţiune a solului în funcţie de viteza de mers, cu distanţa de 2,5 m între barierele optice**

În Tabelele 1 şi 2 sunt prezentate valorile maxime ale celor trei componente (Fz, Fy, Fx) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la vitezele de mers cuprinse între 0,6÷2,33 m/s, cu barierele optice amplasate la distanţa de 2,5 m.

Table 1: Maximum values of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at the walking speed of subject ranging between 0.6÷0.8 m/s
Tabelul 1: Valorile maxime ale celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 0,6÷0,8 m/s

| Speed [m/s] *Viteza [m/s]* | 0.6 | 0.65 | 0.66 | 0.75 | 0.78 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fz Max [N] | 680.536 | 680.672 | 681.2 | 701.583 | 733.964 | 694.567 |
| Fy Max [N] | 10.027 | 13.413 | 9.116 | 12.111 | 14.195 | 12.111 |
| Fx Max [N] | 75.229 | 61.116 | 66.515 | 72.038 | 78.051 | 73.511 |

Table 2: Maximum values of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at the walking speed of subject ranging between 1÷2.33 m/s
Tabelul 2: Valorile maxime ale celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 1÷2,33 m/s

| Speed [m/s] *Viteza [m/s]* | 1 | 1.03 | 1.15 | 1.32 | 1.91 | 2.33 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fz Max [N] | 701.044 | 728.567 | 708.059 | 732.885 | 996.248 | 1109.581 |
| Fy Max [N] | 22.789 | 20.315 | 32.556 | 29.04 | 30.342 | 40.5 |
| Fx Max [N] | 64.92 | 71.424 | 81.487 | 67.006 | 66.147 | 67.865 |

Evolution of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at walking speeds ranging between 0.6÷2.33 m/s is illustrated in Figure 8.

Evoluţiile celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 0,6÷2,33 m/s sunt prezentate în Figura 8.

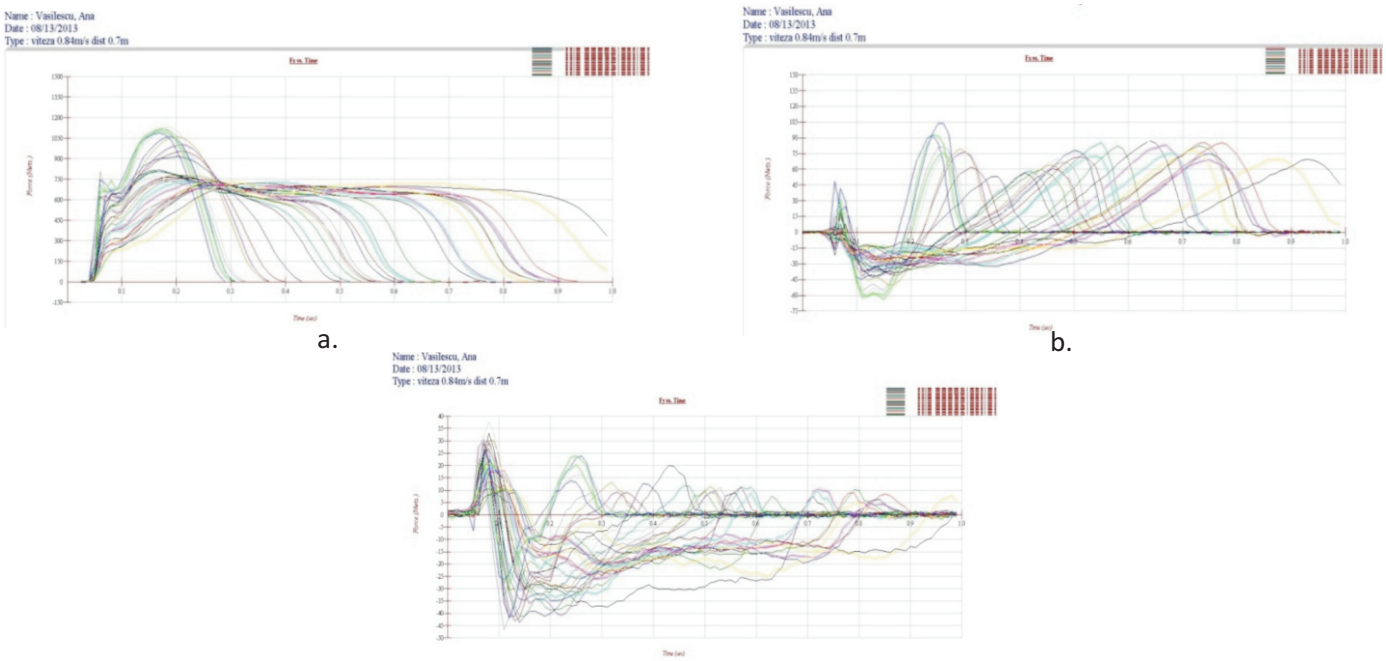



Figure 8. Ground reaction force components, varying with time, at different walking speeds
a – vertical Fz, b – antero-posterior Fx, c – medio-lateral Fy
Figura 8. Componentele forţei de reacţiune a solului, în funcţie de timp, la diferite viteze de mers
a – verticală Fz, b – antero-posterioară Fx, c – medio-laterală Fy

**Measuring Ground Reaction Force Based on Walking Speed, with the Distance of 0.7 m between Optical Barriers**

Tables 3-5 present maximum values of the three components (Fz, Fy, Fx) of ground reaction force obtained at walking speeds ranging between 0.46÷2.32 m/s, with optical barriers placed at a distance of 0.7 m.

**Măsurarea forţei de reacţiune a solului în funcţie de viteza de mers, cu distanţa de 0,7 m între barierele optice**

În Tabelele 3-5 sunt prezentate valorile maxime ale celor trei componente (Fz, Fy, Fx) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la vitezele de mers cuprinse între 0,46÷2,32 m/s, cu barierele optice amplasate la distanţa de 0,7 m.

Table 3: Maximum values of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at the walking speed of subject ranging between 0.46÷0.71 m/s
Tabelul 3: Valorile maxime ale celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 0,46÷0,71 m/s

| Speed [m/s] *Viteza [m/s]* | 0.46 | 0.57 | 0.58 | 0.59 | 0.60 | 0.64 | 0.68 | 0.69 | 0.71 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fz Max [N] | 0 | 707.52 | 0 | 724.789 | 712.377 | 732.345 | 732.885 | 725.869 | 723.17 |
| Fy Max [N] | 9.897 | 17.32 | 10.678 | 19.273 | 18.362 | 20.966 | 18.883 | 19.273 | 10.548 |
| Fx Max [N] | 69.338 | 85.046 | 69.583 | 74.738 | 68.847 | 77.56 | 83.083 | 75.106 | 86.887 |

Table 4: Maximum values of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at the walking speed of subject ranging between 0.76÷1.27 m/s
Tabelul 4: Valorile maxime ale celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 0,76÷1,27 m/s

| Speed [m/s] *Viteza [m/s]* | 0.76 | 0.8 | 0.9 | 0.98 | 1.02 | 1.04 | 1.07 | 1.26 | 1.27 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fz Max [N] | 697.805 | 767.424 | 757.71 | 745.297 | 762.567 | 805.741 | 805.741 | 740.98 | 728.567 |
| Fy Max [N] | 14.585 | 22.659 | 26.826 | 29.822 | 29.17 | 25.524 | 29.822 | 23.571 | 20.185 |
| Fx Max [N] | 85.66 | 82.101 | 71.67 | 66.884 | 60.257 | 59.397 | 57.802 | 85.292 | 72.283 |

Table 5: Maximum values of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at the walking speed of subject ranging between 1.33÷2.32 m/s
Tabelul 5: Valorile maxime ale celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 1,33÷2,32 m/s

| Speed [m/s] *Viteza [m/s]* | 1.33 | 1.38 | 1.42 | 1.53 | 1.57 | 1.59 | 1.67 | 1.68 | 2.32 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fz Max [N] | 955.772 | 1002.185 | 1057.772 | 1130.089 | 1096.629 | 1111.74 | 1116.597 | 1062.089 | 1087.994 |
| Fy Max [N] | 28.91 | 30.603 | 20.966 | 18.492 | 23.831 | 18.101 | 20.445 | 26.566 | 19.143 |
| Fx Max [N] | 61.729 | 76.579 | 79.769 | 72.774 | 75.842 | 81.978 | 92.778 | 103.7 | 92.532 |

Evolution of the three components (Fx, Fy, Fz) of ground reaction force obtained at walking speeds ranging between 0.6÷2.33 m/s is illustrated in Figure 9.

Evoluţiile celor trei componente (Fx, Fy, Fz) ale forţei de reacţiune a solului obţinute la viteza de mers a subiectului cuprinsă între 0,6÷2,33 m/s sunt prezentate în Figura 9.

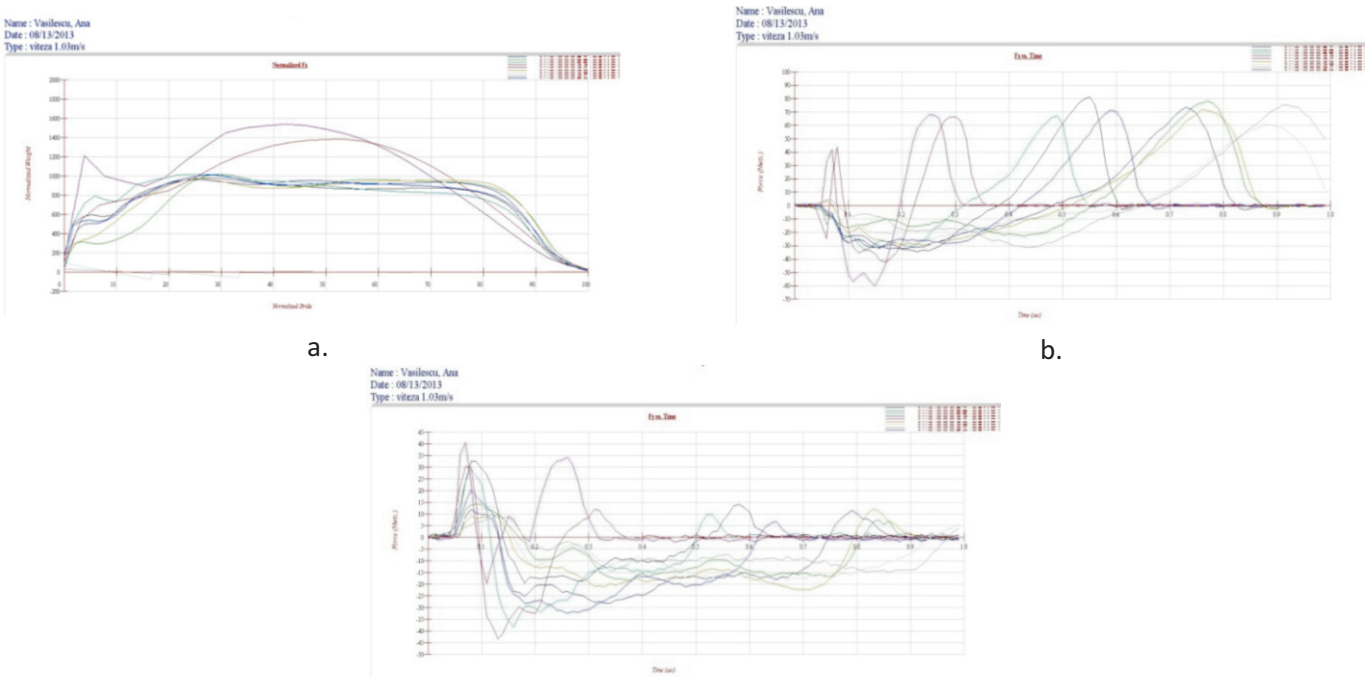



Figure 9. Ground reaction force components, varying with time, at different walking speeds
a – vertical Fz, b – antero-posterior Fx, c – medio-lateral Fy
Figura 9. Componentele forţei de reacţiune a solului, în funcţie de timp, la diferite viteze de mers
a – verticală Fz, b – antero-posterioară Fx, c – medio-laterală Fy

**Data Analysis**

Results of ground reaction force measurement enable an objective analysis of the influence of walking speed on gait biomechanics. Thus, the following are noticed: an increase of vertical component Fz by 58% at a speed of 2.33 m/s compared to the one obtained at 0.6 m/s, an increase of medio-lateral component Fy by 119% at a speed of 2.33 m/s compared to the one obtained at 0.6 m/s, and an increase of antero-posterior component Fx by 69% at a speed of 2.33 m/s compared to the one obtained at 0.6 m/s.

The differences between values of ground reaction force components provided by the force plate with optical barriers of the walking speed measurement system placed at distances of 2.5 m and 0.7 m, respectively, are very low. It can be concluded that the position of the optical barriers of the system does not influence the measurement of ground reaction force components values.

Simultaneous evolutions of the three ground reaction force components at walking speeds of 0.6 m/s and 2.33 m/s are illustrated in Figure 10.

**Analiza datelor**

Rezultatele măsurătorilor forţei de reacţiune a solului permit o analiză obiectivă a influenţei vitezei de mers asupra biomecanicii mersului. Astfel, se observă: o creştere a componentei verticale Fz cu un procent de 58% la viteza de 2,33 m/s faţă de cea obţinută la 0,6 m/s, o creştere a componentei medio-laterale Fy cu un procent de 119% la viteza de 2,33 m/s faţă de cea obţinută la 0,6 m/s şi o creştere a componentei antero-posterioare Fx cu un procent de 69% la viteza de 2,33 m/s faţă de cea obţinută la 0,6 m/s.

Diferenţele între valorile componentelor forţei de reacţiune a solului furnizate de platforma de forţă având barierele optice ale sistemului de măsurare a vitezei de mers la distanţa de 2,5 m şi la distanţa de 0,7 m sunt foarte mici. Se poate concluziona că amplasarea barierelor optice ale sistemului nu influenţează măsurarea valorilor componentelor forţei de reacţiune a solului.

Evoluţiile simultane ale celor trei componente ale forţei de reacţiune a solului la vitezele de mers de 0,6 m/s şi 2,33 m/s sunt prezentate în Figura 10.

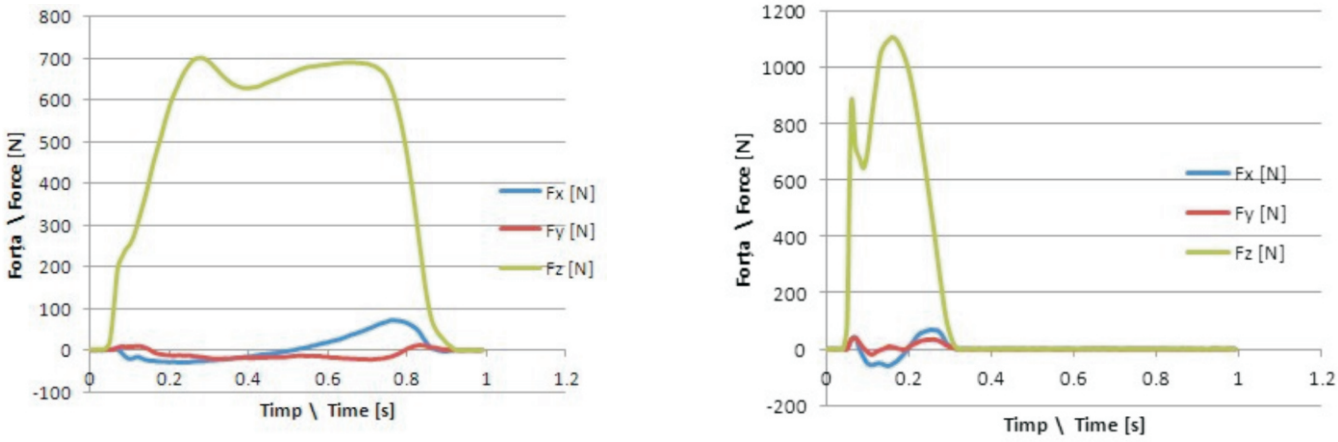



Figure 10. Simultaneous evolution of the three components of the ground reaction force, Fz, Fy, Fx, at speeds: a. - 0.6 m/s, b. - 2.33 m/s

Figura 10. Evoluţia simultană a celor trei componente ale forţei de reacţiune a solului, Fz, Fy, Fx la viteza de: a. - 0,6 m/s, b. - 2,33 m/s

## CONCLUSIONS

- The paper presents the development of a walking speed measurement system on a ground reaction measurement force plate, in order to objectively analyse gait biomechanics.
- Structural particularities of the speed measurement system meet the required criteria, allowing a correct and easy measurement of walking speed and having a competitive price.
- Measurement results demonstrated that there are no significant differences between values of ground reaction force components depending on the placement of optical barriers of the walking speed measurement system.
- Graphs and values of ground reaction force components demonstrate the influence of walking speed on the ground reaction force.

## CONCLUZII

- Lucrarea prezintă realizarea unui sistem de măsurare a vitezei de mers deasupra unei platforme de măsurare a reacţiunii solului, în vederea unei analize obiective a biomecanicii mersului.
- Particularităţile construcţiei sistemului de măsurare a vitezei respectă criteriile impuse, permiţând o măsurare corectă şi facilă a vitezei de deplasare, având un preţ competitiv.
- Rezultatele măsurătorilor au demonstrat că nu există diferenţe semnificative între valorile componentelor forţei de reacţiune a solului în funcţie de poziţionarea barierelor optice ale sistemului de măsurare a vitezei de deplasare.
- Graficele şi valorile componentelor forţei de reacţiune a solului demonstrează influenţa vitezei de mers asupra forţei de reacţiune a solului.

## REFERENCES

1. Mihai, A., Hortal, G., Costea, M., Plantar footprint analysis-case study (part 1), *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2013**, 13, 3, 201-210, ISSN 1583 – 4433.
2. Li, Q., Young, M., Naing, V., Donelan, J.M., Walking speed estimation using a shank-mounted inertial measurement unit, *J Biomech*, **2010**, 28, 43(8), 1640-1643.

3. Schimpl, M., Ledere, C., Daumer, M., Development and Validation of a New Method to Measure Walking Speed in Free-Living Environments Using the Actibelt Platform, *PloS One*, 6(8), **2011**, PMC3151278, DOI: 10.1371/journal.pone.0023080.
4. http://arduino.cc
5. http://www.highlyusa.com
6. http://fritzing.org/
7. AMTI-AccuGait force plate and BioAnalysis documentation.
8. Chan, C.W., Rudins, A., Foot Biomechanics During Walking and Running, *Mayo Clin Proc*, **1994**, 69, 5, 448-461.
9. Vasilescu, A.M., Berijan, G., Jidiuc, B., Influence of the foot biomechanics on the footwear design, *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2007**, 7, 1, 22-37, ISSN 1583 – 4433.
10. Cavanagh, P.R., Lafortune, M.A., Ground reaction forces in distance running, *J Biomech*, **1979**, 13, 397-406.
11. Novacheck, T.F., The biomechanics of running, *Gait and Posture*, **1998**, 7, 77–95.
12. Marasovic, T., Cecic, M., Zanchi, V., Analysis and Interpretation of Grand Reaction Forces in Normal Gait, Laboratory for Biomechanics and Control System, Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Split, Croatia, **2010**.

Article received/Data primirii articolului: 28.01.2014
Accepted/Acceptat la data: 25.02.2014

# HYBRID BIPOLYMERIC STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER REINFORCED WITH NANOPARTICLES

# STRUCTURI BIPOLIMERICE HIBRIDE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL ŞI BUTADIEN-STIRENIC ARMATE CU NANOPARTICULE

**Laurenţia ALEXANDRESCU[1*], Maria SONMEZ[1], Mihaela NIŢUICĂ[1], Dana GURĂU[1], Natalia POPA[2]**

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

[2]Politehnica University of Bucharest, 313 Splaiul Independenţei, Sector 6, 060402-Bucharest, Romania

**HYBRID BIPOLYMERIC STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER REINFORCED WITH NANOPARTICLES**

ABSTRACT. This work reports new polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and butadiene-styrene rubbers, reinforced with nanoparticles of functionalised clay by the addition of ingredients such as protective agents, accelerators, plasticizers, etc., in order to obtain polymeric structures with predetermined characteristics. These were developed on a roller mill and their composition is designed so as to be processed into finished products by press molding, using the optimum processing technological parameters. Determining the optimal batch and ingredients in the structure of hybrid bipolymeric compounds based on general purpose polymers used in the footwear industry and optimum technological processing conditions led to obtaining qualitative performance in terms of physical-mechanical properties higher than those imposed by standards in force, especially concerning hardness, resistance to petroleum oils and resistance to high temperature for a long time. Polymer structures were characterized in terms of behavior in aggressive environments, high temperature resistance, physical-mechanical properties (normal state and after accelerated aging).

KEY WORDS: bipolymeric structures, butadiene-co-acrylonitrile, butadiene-styrene, nanoparticles

**STRUCTURI BIPOLIMERICE HIBRIDE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL ŞI BUTADIEN-STIRENIC ARMATE CU NANOPARTICULE**

REZUMAT. În această lucrare sunt raportate noi structuri polimerice pe bază de cauciucuri butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic, ranforsate cu nanoparticule de argilă funcţionalizată, prin adaosuri de ingrediente precum agenţi de protecţie, acceleratori, plastifianţi etc., cu scopul de a obţine structuri polimerice cu caracteristici prestabilite. Acestea au fost realizate pe valţ şi au compoziţia proiectată astfel încât să fie prelucrate în produse finite prin metode de formare în matriţă şi în presă, la parametri tehnologici optimi de prelucrare. Prin stabilirea cantităţii optime de şarjă şi de ingrediente de amestecare din structura compoundurilor bipolimerice hibride pe bază de polimeri de uz general utilizaţi în industria de încălţăminte şi a condiţiilor tehnologice optime de prelucrare, s-au obţinut performanţe calitative precum proprietăţi fizico-mecanice superioare celor impuse de standardele în vigoare, în special din punctul de vedere al durităţii, al rezistenţei la uleiuri petroliere şi al rezistenţei la temperatură timp îndelungat. Structurile polimerice au fost caracterizate din punctul de vedere al comportării în medii agresive de lucru, al rezistenţei la temperaturi înalte şi al proprietăţilor fizico-mecanice (stare normală şi după îmbătrânire accelerată).

CUVINTE CHEIE: structuri bipolimere, butadien-co-acrilonitril, butadien-stirenic, nanoparticule

**DES STRUCTURES BIPOLYMÉRIQUES HYBRIDES À BASE DE CAOUTCHOUC ACRYLONITRILE-BUTADIÈNE ET BUTADIÈNE-STYRÈNE RENFORCÉES AVEC DES NANOPARTICULES**

RÉSUMÉ. Cet article présente de nouvelles structures polymériques à base de caoutchoucs acrylonitrile-butadiène, butadiène-styrène et renforcées avec des nanoparticules d'argile fonctionnalisée, par l'addition d' ingrédients tels que des agents protecteurs, des accélérateurs, des plastifiants, etc., afin d'obtenir des structures polymériques aux caractéristiques prédéterminées. Celles-ci ont été développées sur un broyeur à cylindres et leur composition est conçue de manière qu'on les peut transformer en produits finis par moulage à la presse, en employant les paramètres technologiques de traitement optimales. En déterminant le lot optimal et les ingrédients de la structure des composés bipolymériques hybrides à base de polymères d'usage général dans l'industrie de la chaussure et les conditions technologiques de traitement optimales, on a obtenu une performance qualitative en tant que propriétés physico-mécaniques supérieures à celles imposées par les normes en vigueur, notamment en ce qui concerne la dureté, la résistance à l'huile de pétrole et la résistance à la température. Les structures polymériques ont été caractérisées en termes de leur comportement dans les environnements agressifs, la résistance à haute température, les propriétés physico-mécaniques (état normal et après vieillissement accéléré).

MOTS CLÉS: structures bipolymériques, acrylonitrile-butadiène, butadiène-styrène, nanoparticules

## INTRODUCTION

Research in the field of bipolymeric structures reinforced with nanoparticles was stimulated by the emergence of new reinforcing agents in the form of

## INTRODUCERE

Cercetările în domeniul structurilor bipolimerice armate cu nanoparticule au fost stimulate de apariţia unor noi agenţi de ranforsare sub formă de particule cu

*Correspondence to: Laurenţia ALEXANDRESCU, INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

nano-structured particles and chemically activated surfaces and by the development of new composites that provide high quality performance and a greener processing technology [1-4]. Footwear manufacturers require advanced materials for processing and use, which prompted the development of new hybrid polymeric structures with nanostructured reinforcing agents, with optimized properties compared to the classic materials used in this field [5].

Assortment diversification is necessary due to the increasingly stringent requirements imposed on rubber footwear (boots, galoshes) and soles used in various environments, especially in the field of petroleum.

Processing natural and synthetic elastomers involves the use of numerous auxiliaries playing a well-defined role in influencing the properties of finished products or their cost. In order to obtain products with predetermined physical and mechanical characteristics depending on their intended purpose, it is necessary to use fillers and activators of various types and concentrations.

Labour protection is a state issue and includes all rules and regulations of labour safety and hygiene, aimed at providing the best working conditions, preventing accidents and occupational diseases for people who work in aggressive environments. In this context, the topic of this phase of the project was to develop a bipolymeric material that combines the properties specific to each elastomer to manufacture products with predetermined characteristics, depending on the area of application. These polymeric structures obtained by combining elastomers and nanoparticles in different proportions, will be obtained in such manner as to be fit for use in chemical and petrochemical industry, for security and protection in chemical risk environments, such as those in the metallurgical, automotive, petroleum, food sectors, etc. working environments where footwear comes into contact with aggressive chemicals [6-8].

The purpose of the paper is to develop hybrid bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber by reinforcing with nanoparticles for assortment diversification, in which the continuous phase (polymer matrix) is represented by butadiene-co-acrylonitrile rubber and butadiene-styrene rubber, and the

structură nano şi suprafeţe activate chimic şi de dezvoltarea unor noi compozite care să asigure performanţă calitativă şi ecologizarea tehnologiei de prelucrare a acestora [1-4]. Producătorii de încălţăminte solicită materiale performante la prelucrare şi utilizare, fapt ce a determinat realizarea unor noi structuri polimerice hibride cu agenţi de ranforsare nanostructuraţi cu proprietăţi optimizate faţă de materialele clasice utilizate în acest domeniu [5].

Diversificarea sortimentală este necesară datorită cerinţelor tot mai riguroase impuse încălţămintei din cauciuc (cizme, galoşi) şi tălpilor, utilizate în diverse medii de lucru, în special în cel petrolier.

Prelucrarea elastomerilor naturali şi sintetici implică utilizarea a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influenţarea proprietăţilor produselor finite sau a preţului de cost. Pentru a se obţine produse care să posede caracteristici fizico-mecanice prestabilite în funcţie de destinaţia lor, este necesar să se utilizeze şarje şi activatori de diferite tipuri şi concentraţii.

Protecţia muncii este o problemă de stat şi cuprinde ansamblul normelor şi regulilor de tehnică a securităţii şi igienă a muncii, care au ca scop asigurarea celor mai bune condiţii de muncă, prevenirea accidentelor şi îmbolnăvirilor profesionale pentru persoanele care muncesc în medii agresive. În acest context s-a dezvoltat tematica prezentei faze a proiectului de realizare a unui material bipolimeric care să combine proprietăţile specifice fiecărui elastomer pentru a realiza produse cu caracteristici prestabilite, în funcţie de domeniul de utilizare. Aceste structuri polimerice, obţinute prin combinarea în proporţii diferite a cauciucurilor şi a cantităţii de nanoparticule, vor fi astfel obţinute încât să corespundă utilizării în industria chimică şi petrochimică, pentru securitate şi protecţie în medii de lucru cu risc chimic, precum cele din sectoarele metalurgice, construcţii de maşini, petrolier, alimentar etc., locuri de muncă în care încălţămintea vine în contact cu substanţe chimice agresive [6-8].

Scopul lucrării este de realizare a unor structuri bipolimerice hibride pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule pentru diversificare sortimentală, în care faza continuă (matricea polimerică) este reprezentată de cauciucul butadien-co-acrilonitrilic şi butadien-stirenic, iar faza discontinuă o constituie materialul de

discontinuous phase is the reinforcing nanometric material in powder form (mineral clay with sandwich structure (2:1) of montmorillonite functionalized with various reactive octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane groups) and other ingredients characteristic to rubber mixtures processed by vulcanization (antioxidants, accelerators, activators, fillers, etc.) [9-12]. Nitrile rubber (NBR), copolymer of acrylonitrile with butadiene is part of the category of elastomers used in the manufacture of products with special properties regarding resistance to oils, thermostability, abrasion and low gas permeability. Styrene-butadiene rubber (SBR) is a copolymer whose structural units consist of butadiene and styrene monomers. This kind of rubber was produced during the Second World War for economic reasons, particularly expanded oil types, with a cost about 50% lower compared to NBR and natural rubbers [1, 13-15]. Although the characteristics of tensile strength, permanent deformation and impermeability to gases are similar to those of butadiene-co-acrylonitrile rubber, resistance to abrasion, chemicals and contact heat are much better, making this combination between two types of elastomer lead to products with advanced characteristics. Given the good compatibility of NBR rubber with other elastomers and the use of montmorillonite in the mixture, bipolymeric NBR/SBR structures were obtained, merging properties of the two types of elastomers.

The functional groups on the surface of montmorillonite mineral clay interact with the functional groups of the two types of rubber, leading to the development of a third intermediate layer called interface. The interface can also serve as a nucleation center, as preferential site for adsorption and space for chemical reactions. The use of such systems is required by thermal resistance, mechanical strength, resistance to aggressive agents, light weight, flexibility characteristics, etc. [16-19].

## EXPERIMENTAL

### Materials

The following materials were used: butadiene-co-acrylonitrile rubber (NBR) (Bayer, Germany) and

ranforsare pulverulent de dimensiuni nanometrice (reprezentat de argila minerală cu structură sendviş de tip (2:1) montmorilonit funcţionalizat cu diverse grupări reactive de tip octadecilamină şi aminopropiltrietoxisilan) şi alte ingrediente de amestecare specifice amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare (antioxidanţi, acceleratori, activatori, şarje etc.) [9-12]. Cauciucul nitrilic (NBR), copolimer al acrilonitrilului cu butadiena, face parte dintre elastomerii care se utilizează la fabricarea unor produse cu însuşiri deosebite privind rezistenţa la uleiuri, termostabilitate, abraziune şi permeabilitate pentru gaze redusă. Cauciucul butadien-stirenic (SBR) este un copolimer ale cărui unităţi structurale sunt reprezentate de monomerii butadienă şi stiren. Acest tip de cauciuc a fost produs în timpul celui de-al doilea război mondial din motive economice, în principal a tipurilor extinse cu ulei, având un preţ de cost cu aproximativ 50% mai mic, comparativ cu cauciucurile NBR şi natural [1, 13-15]. Deşi caracteristicile de rezistenţă la rupere, deformare permanentă şi impermeabilitate la gaze sunt asemănătoare cu ale cauciucului butadien-co-acrilonitrilic, rezistenţa la abraziune, rezistenţa la agenţii chimici şi căldura de contact sunt mult mai bune, ceea ce face ca această combinaţie între cele două tipuri de elastomeri să conducă la produse cu caracteristici performante. Având în vedere compatibilitatea bună cu alţi elastomeri a cauciucului NBR şi utilizarea montmorilonitului în amestec, s-au obţinut structuri bipolimerice, NBR/SRB, caracterizate de proprietăţi combinate ale celor două tipuri de elastomeri.

Grupările funcţionale de pe suprafaţa argilei minerale de tip montmorilonit interacţionează cu grupările funcţionale ale celor două tipuri de cauciuc, ceea ce conduce la dezvoltarea unui al treilea strat intermediar numit interfaţă. Interfaţa poate servi, de asemenea, ca centru de nucleere, ca loc preferenţial de adsorbţie şi ca spaţiu pentru reacţii chimice. Utilizarea unor astfel de sisteme este impusă de caracteristicile de rezistenţă termică, rezistenţă mecanică, rezistenţă la agenţi agresivi, greutate redusă, flexibilitate etc. [16-19].

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

Au fost utilizate următoarele materiale: cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) (Bayer, Germania) şi

styrene-butadiene rubber (SBR) (DuPont, France), with the role of continuous polymeric phase; stearin as plasticizer and stabilizer; ZnO; active filler, curing initiator, calcium carbonate, carbon black (all manufactured by CAROCO, Bulgaria), graphite and montmorillonite (MMT) nanoparticles, commercial name Nanocor I.31.PS (both Sigma-Aldrich Chemie, Germany) - fillers, paraffin oil as plasticizer, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD) antioxidant, sulfur as curing agent, and tetramethylthiuram disulfide (Th) and diphenylguanidine (D) (Bayer, Germany) as curing accelerators.

butadien-stirenic (SBR) (DuPont, Franţa), cu rol de fază continuă polimerică; stearină cu rol de plastifiant şi stabilizator; ZnO; şarjă activă, iniţiator de vulcanizare, carbonat de calciu, negru de fum (toate produse de firma CAROCO, Bulgaria), nanoparticule de grafit şi montmorilonit (MMT), cu denumirea comercială Nanocor I.31.PS (ambele de la Sigma-Aldrich Chemie, Germania) - şarje, ulei parafinic cu rol de plastifiant, antioxidantul N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD), agentul de vulcanizare sulf şi acceleratorii de vulcanizare disulfură de tetrametiltiuram (Th) şi difenilguanidină (D) (Bayer, Germania).

**Preparation of Samples**

Bipolymeric structures based on nitrile and styrene-butadiene rubber, reinforced with montmorillonite mineral clay with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane reactive groups, in the presence of auxiliary materials such as plasticizers, curing agents, curing accelerators, protective agents, stabilizers, etc. were developed according to formulation presented in Table 1, on a laboratory roller mill with processing capacity of 1 kg of mixture, strictly observing the order of introducing mixing ingredients (Table 2) and processed into finished products (plates) by mold pressing methods, under optimal technological processing parameters.

**Prepararea probelor**

Structurile bipolimerice pe bază de cauciuc nitrilic şi butadien-stirenic, ranforsate cu argile minerale de tip montmorilonit cu grupări reactive de tip octadecilamină şi aminopropiltrietoxisilani, în prezenţa materialelor auxiliare precum plastifianţi, agenţi de vulcanizare, acceleratori de vulcanizare, agenţi de protecţie, stabilizatori etc., s-au realizat conform recepturilor din Tabelul 1, pe un valţ de laborator cu capacitate de prelucrare a 1 kg de amestec, cu respectarea strictă a ordinii de introducere a ingredientelor de amestecare (Tabelul 2) şi prelucrate în produse finite (plăci) prin metode de formare în matriţă şi în presă ţinând cont de parametrii tehnologici optimi de prelucrare.

Table 1: Formulations of hybrid bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene polymers reinforced with MMT mineral clay
Tabelul 1: Recepturile structurilor bipolimerice hibride pe bază de polimeri butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule de argilă minerală de tip MMT

| Material<br>*Denumirea materialului* | UM | Mixture<br>*Denumirea amestecului* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | N0 | BS0 | NBS1 | NBS2 | NBS3 | NBS4 | NBS5 |
| Butadiene-co-acrylonitrile rubber<br>*Cauciuc butadien-co-acrilonitril* | g | 500 | 0 | 400 | 300 | 250 | 200 | 100 |
| Styrene-butadiene rubber<br>*Cauciuc butadien-stirenic* | g | 0 | 500 | 100 | 200 | 250 | 300 | 400 |
| Stearin<br>*Stearină* | g | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Zinc oxide<br>*Oxid de zinc* | g | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Calcium carbonate<br>*Carbonat de calciu* | g | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

| Material<br>*Denumirea materialului* | UM | Mixture<br>*Denumirea amestecului* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | N0 | BS0 | NBS1 | NBS2 | NBS3 | NBS4 | NBS5 |
| Montmorillonite<br>*Montmorilonit* | g | 0 | 0 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Carbon black<br>*Negru de fum* | g | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Paraffin oil - mineral<br>*Ulei parafinic - mineral* | g | 5+5 | 5+5 | 10+10 | 10+10 | 10+10 | 10+10 | 10+10 |
| IPPD antioxidant<br>*Antioxidant IPPD* | g | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Sulfur<br>*Sulf* | g | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Th accelerator<br>*Accelerator Th* | g | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| D accelerator<br>*Accelerator D* | g | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| Total<br>*Total* | g | 753.25 | 753.25 | 783.25 | 783.25 | 783.25 | 783.25 | 783.25 |

The roller mill work method for the manufacture of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite mineral clay functionalized with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane in the presence of graphite nanoparticles is the following:

- Nitrile rubber is introduced on the thin roll (1-2 mm) and mixed until it becomes easy to process (rubber plasticizing); it is removed as a sheet and styrene-butadiene rubber is then plasticized under the same conditions, then the nitrile rubber sheet is added and mixed further until homogenisation;
- Zinc oxide and stearin are added;
- Montmorillonite mineral clay functionalized with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane reactive groups, graphite nanoparticles, technical grade $CaCO_3$, furnace carbon black, paraffin oil (as plasticizer) are added and mixing is continued until the polymer composite becomes perfectly homogeneous at 40°C;
- IPPD antioxidant is added and the mixture is cut until homogenisation;

Modul de lucru pe valţ pentru realizarea structurilor bipolimerice pe bază de cauciucuri butadien-co-acrilonitrilic şi butadien-stirenic ranforsate cu argilă minerală de tip montmorilonit funcţionalizat cu octadecilamină, respectiv aminopropiltrietoxisilan, în prezenţa nanoparticulelor de grafit este următorul:

- Se introduce cauciucul nitrilic pe valţul strâns (1-2 mm) şi se amestecă până devine uşor de prelucrat (plastifiere cauciuc); se scoate în foaie şi se plastifiază în aceleaşi condiţii şi cauciucul butadien-stirenic, peste care se adaugă foaia de cauciuc nitrilic şi se amestecă în continuare pe valţ până la omogenizare;
- Se adaugă oxidul de zinc şi stearina;
- Se adauga argila minerala de tip montmorilonit functionalizat cu grupari reactive de tip octadecilamina, respectiv aminopropiltrietoxisilan, nanoparticulele de grafit, $CaCO_3$ tehnic, negrul de fum de furnal, uleiul parafinic (cu rol de plastifiant) si se continua amestecarea pâna când compozitul polimeric devine perfect omogen la temperatura de 40°C;
- Se adaugă antioxidantul IPPD şi se taie amestecul până la omogenizare;

- Sulfur and curing agents are added and the mixture is refined;
- The order of introducing materials and the processing times are presented in Table 2.

- Se adaugă sulful şi agenţii de vulcanizare şi se rafinează;
- Ordinea de introducere a materialelor şi timpii de prelucrare pe valţ se prezintă în Tabelul 2.

Table 2: Order of introducing materials and roller processing times
Tabelul 2: Ordinea de introducere a materialelor şi timpii de prelucrare pe valţ

| No.<br>*Nr. crt.* | Order of introduction<br>*Ordinea de introducere* | Material processing times (minutes)<br>*Timpii de prelucrare a materialelor (minute)* |
|---|---|---|
| 1. | Butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber<br>*Cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic* | 8 |
| 2. | ZnO + stearin<br>*ZnO + stearină* | 7-8 |
| 3. | Montmorillonite mineral clay, $CaCO_3$ + carbon black + paraffin oil<br>*Argilă minerală de tip montmorilonit, $CaCO_3$ + negru de fum + uleiul parafinic* | 25-30 |
| 4. | IPPD antioxidant<br>*Antioxidant IPPD* | 5 |
| 5. | Sulfur + Curing accelerators<br>*Sulf + Acceleratorii de vulcanizare* | 3 |
| 6. | Refinement<br>*Rafinare* | 3 |
| 7. | Total<br>*Total* | 51-57 |

The mixture was removed from the roller mill in the form of a sheet with a thickness of 2 mm and allowed to rest for 24 hours to condition it prior to testing. It is important to note that in order to obtain a polymeric composite with optimal properties, first active fillers are added, and inactive or semi-active fillers are added later to the mixture, along with liquid plasticizers, to obtain a better dispersion. Bipolymeric structures obtained were tested in terms of their physical-mechanical parameters (normal and accelerated aging) according to current standards, presented in Table 3.

Amestecul a fost scos de pe valţ sub formă de foaie cu grosimea de 2 mm şi lăsat în repaus 24 de h pentru condiţionare, înainte de testare. Este important de menţionat faptul că, pentru obţinerea de proprietăţi optime ale compozitului polimeric, să se adauge mai întâi şarjele active, iar şarjele inactive sau semiactive să fie introduse ulterior în amestec împreună cu plastifianţii lichizi pentru a se obţine o dispersare mai bună. Structurile bipolimerice obţinute au fost testate din punctul de vedere al parametrilor fizico-mecanici (stare normală şi îmbătrânire accelerată) conform standardelor în vigoare, prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Physical-mechanical properties of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with MMT, in normal condition and after ageing
Tabelul 3: Caracteristicile fizico-mecanice ale structurilor bipolimerice pe bază de butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic armate cu nanoparticule de MMT, în stare normală şi după îmbătrânire stare normală

| Mixtures<br>*Denumire amestecuri* | N0 | BS0 | NBS1 | NBS2 | NBS3 | NBS4 | NBS5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Physical-mechanical properties – normal condition<br>*Caracteristici fizico-mecanice – stare normală* | | | | | | | |
| Hardness, °Sh A<br>*Duritate, °Sh A*<br>SR ISO 7619-1:2011 | 66 | 61 | 67 | 66 | 66 | 66 | 64 |
| Elasticity, %<br>*Elasticitate, %*<br>ISO 4662:2003 | 5 | 50 | 8 | 12 | 15 | 20 | 30 |
| Modulus, N/mm$^2$ 100%<br>*Modul, N/mm$^2$ 100%*<br>SR ISO 37:2012 | 1.6 | 1.4 | 1.7 | 1.7 | 1.4 | 1.6 | 1.8 |
| Tensile strength, N/mm$^2$<br>*Rezistenţă la rupere, N/mm$^2$*<br>SR ISO 37:2012 | 9.1 | 2.0 | 6.1 | 7.8 | 5.4 | 3.8 | 4.2 |
| Elongation at break, %<br>*Alungire la rupere, %*<br>SR ISO 37:2012 | 400 | 200 | 340 | 387 | 340 | 273 | 300 |
| Residual elongation, %<br>*Alungire remanentă, %*<br>SR ISO 37:2012 | 17 | 14 | 20 | 20 | 20 | 19 | 20 |
| Tear strength, N/mm<br>*Rezistenţă la sfâşiere, N/mm*<br>SR EN 12771: 2003 | 20 | 15 | 23 | 22 | 26.5 | 17.5 | 22 |
| Density, g/cmm$^3$<br>*Densitate, g/cmm$^3$*<br>SR ISO 2781:2010 | 1.22 | 1.16 | 1.21 | 1.2 | 1.19 | 1.18 | 1.17 |
| Wear, mm$^3$<br>*Uzură, mm$^3$*<br>SR ISO 4649: 2010 | 161 | 203 | 204 | 255 | 284 | 289 | 298 |
| Physical-mechanical properties – accelerated ageing 70° x 168h<br>*Caracteristici fizico mecanice – îmbătrânire accelerată 70° x 168h* | | | | | | | |
| Hardness, °Sh A<br>*Duritate, °Sh A*<br>SR ISO 7619-1:2011 | 66 | 61 | 68 | 67 | 67 | 67 | 65 |
| Elasticity, %<br>*Elasticitate, %*<br>ISO 4662:2003 | 8 | 54 | 8 | 12 | 15 | 18 | 32 |
| Modulus, N/mm$^2$ 100%<br>*Modul, N/mm$^2$ 100%*<br>SR ISO 37:2012 | 1.5 | 1.4 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.5 | 1.3 |
| Tensile strength, N/mm$^2$<br>*Rezistenţă la rupere, N/mm$^2$*<br>SR ISO 37:2012 | 8.1 | 2.2 | 9.2 | 5.4 | 5.9 | 6.0 | 5.0 |
| Elongation at break, %<br>*Alungire la rupere, %*<br>SR ISO 37:2012 | 380 | 220 | 373 | 340 | 300 | 340 | 300 |
| Residual elongation, %<br>*Alungire remanentă, %*<br>SR ISO 37:2012 | 16 | 15 | 19 | 17 | 19 | 20 | 18 |
| Tear strength, N/mm<br>*Rezistenţă la sfâşiere, N/mm*<br>SR EN 12771: 2003 | 22 | 9 | 29 | 20.5 | 18.5 | 22 | 17.5 |

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The values of physical and mechanical characteristics, in normal condition and after aging, presented in Table 3, for samples of mixtures based on nitrile and styrene-butadiene rubber and reinforced with montmorillonite mineral clay compared with reference mixtures N0 and BS0 lead to the following conclusions:

- Hardness values vary in small proportions in relation to reference values (from 66 - NBR and 61 - SBR at 67° Sh A) depending on the content of reinforcing agent used in polymeric structures, which demonstrates that hardness increases proportionally with the amount of montmorillonite nanoparticles. After accelerated aging at 70°C for 168 h, insignificant hardness increases by 1-2° Sh A are noticed in all composites tested. In the case of bipolymeric structures it is found that hardness decreases proportionally with the amount of SBR rubber. NBS1 sample has a higher hardness than N0 control, due to the amount of MMT in the mixture, which is shown in Figure 1.

## REZULTATE ŞI DISCUŢII

Valorile caracteristicilor fizico-mecanice, stare normală şi după îmbătrânire, prezentate în Tabelul 3, pentru probele realizate din amestecuri pe bază de cauciuc nitrilic şi butadien-strirenic ranforsate cu argilă minerală de tip montmorilonit, comparativ cu amestecurile de referinţă N0 şi BS0, conduc la următoarele concluzii:

- Valorile durităţii variază în proporţii mici raportate la valorile de referinţă (de la 66 - cauciuc NBR şi 61 - cauciuc SBR la 67° Sh A) în funcţie de conţinutul de agent de ranforsare utilizat la realizarea structurilor polimerice, fapt ce demonstrează că duritatea creşte proporţional cu cantitatea de nanoparticule de montmorilonit. După îmbătrânire accelerată la 70°C, timp de 168 h, se observă creşteri nesemnificative a durităţii amestecurilor cu 1-2° Sh A la toate compozitele testate. Se constată în cazul structurilor bipolimerice că duritatea scade proporţional cu cantitatea de cauciuc SBR. Proba NBS1 prezintă duritate mai mare decât martorul N0 datorită cantităţii de MMT din amestec, fapt prezentat în Figura 1.

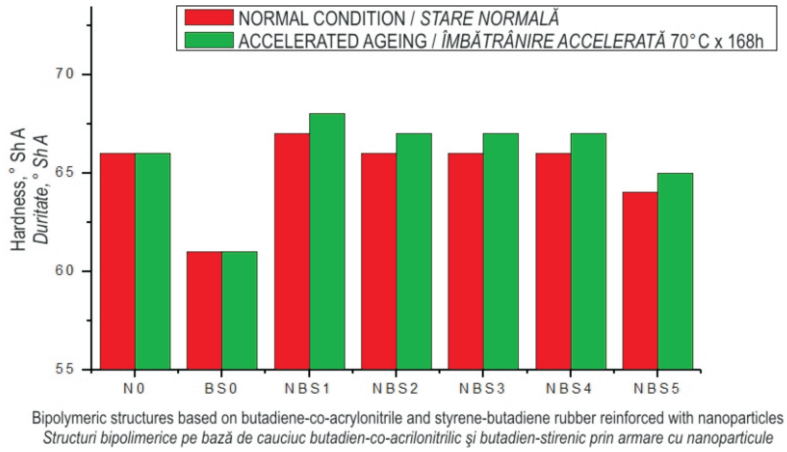



Figure 1. Hardness variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 1. Variaţia durităţii structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală şi după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

- Tensile strength value for N0 control sample based on NBR is 9.1 N/mm$^2$, and that of BS0 control sample based on SBR, 2.0 N/mm$^2$. Mixing the two types of elastomers and MMT slightly decreases tensile strength compared to N0, but it is higher than that of

- Valoarea rezistenţei la rupere a martorului pe bază de cauciuc NBR-N0 este de 9,1 N/mm$^2$, iar a martorului pe bază de cauciuc SBR-BS0, de 2,0 N/mm$^2$. Amestecarea celor două tipuri de elastomeri şi a MMT scad slab valoarea rezistenţei la rupere faţă de N0, dar

BS0 control based on styrene-butadiene rubber (3.8-7.8 N/mm$^2$), proportionally to the percentage of two elastomers in the tested bipolymeric structures. The highest value is shown by NBS2 structure, containing the two polymers in proportion of 50%. Also, adding the functionalized reinforcing agent (MMT) leads to a decrease in mixture elasticity due to increased viscosity and to the limitation of movement of rubber macromolecules, as well as to an increase in tensile strength, from values of 2 N/mm$^2$ obtained for the reference mixture (BS0) to approximately 4-7 N/mm$^2$ in the case of composites containing 4% montmorillonite, indicating strong interactions between the functional groups of the polymer matrix and those on the surface of the nano-sized reinforcing agent. This is evidenced by the values of elongation at break, from 273% to 387%. After accelerated aging at 70°C for 168 h, elasticity of composites with higher concentration of NBR (N0, NBS1, NBS2 and NBS3) decreases, while for structures with higher concentration of SBR (NBS4 and NBS5) it increases, fact demonstrated by values of elongation at break and elasticity (Figure 2).

- Tear resistance (Figure 3) of composites increases proportionally with the increase in reinforcing agent content and with the increase of montmorillonite amount, from values of 20 N/mm in the case of N0 reference mixture based on NBR and 15 N/mm for SB0 reference mixture based on SBR, to values ranging from 17.5 to 26.5 N/mm in the case of bipolymeric structures reinforced with MMT. This demonstrates that the nano-sized treated disperse particles absorb some of the energy and as particle size decreases, so does the possibility of void formation. It was established experimentally that a disperse filler has a reinforcing effect only if the size of its particles is very small and if they are treated. Another factor influencing optimization of composite mixture properties is the presence of residual stresses (thermal expansion coefficients of polymers and mineral fillers differ, which may facilitate crack propagation and ultimately reduce material resistance). When using functionalized nanoparticles, due to interactions that develop between the former and links existing on the elastomer surface, stress is absorbed by the polymer matrix. An unusual phenomenon that occurs after

este mai ridicată decât a martorului pe bază de cauciuc butadien-stirenic BS0 (3,8-7,8 N/mm$^2$), proporţional cu procentele celor doi elastomeri din structurile bipolimerice experimentate. Valoarea cea mai mare este prezentată de structura NBS2 cu amestecul celor doi polimeri în proporţie de 50%. Totodată, introducerea agentului de ranforsare (MMT) funcţionalizat conduce la micşorarea elasticităţii amestecului datorită creşterii vâscozităţii şi a limitării libertăţii de mişcare a macromoleculelor de cauciuc, respectiv la creşterea rezistenţei la rupere, de la valori de 2 N/mm$^2$, obţinute în cazul amestecului de referinţă (BS0) la cca. 4-7 N/mm$^2$ în cazul compozitelor cu 4% montmorilonit, ceea ce indică interacţiuni puternice între grupările funcţionale ale matricei polimerice şi cele de pe suprafaţa agentului de ranforsare de dimensiuni nanometrice. Acest lucru este demonstrat şi de valorile alungirii la rupere, de la 273% la 387%. După îmbătrânire accelerată la 70°C, timp de 168 h, se observă scăderea elasticităţii compozitelor cu concentraţie mai mare de NBR (N0, NBS1, NBS2 şi NBS3) şi creşterea în cazul structurilor cu concentraţie mai mare de SBR (NBS4 şi NBS5), fapt demonstrat de valorile alungirii la rupere şi elasticitate (Figura 2).

- Rezistenta la sfâsiere (Figura 3) a compozitelor creste proportional cu cresterea continutului de agent de ranforsare, respectiv cu cresterea cantitatii de montmorilonit, de la valori de 20N/mm, în cazul amestecului de referinta pe baza de cauciuc NBR-N0, si de 15 N/mm la amestecul de referinta pe baza de SBR-SB0 la valori cuprinse în intervalul 17,5-26,5 N/mm în cazul structurilor bipolimerice ranforsate cu MMT. Acest lucru demonstreaza ca particulele disperse tratate de dimensiuni nanometrice absorb o parte din energie si, pe masura scaderii dimensiunii particulelor, scade si posibilitatea aparitiei golurilor formate. Experimental a fost stabilit ca un material de umplutura dispers are efect de ranforsare numai daca dimensiunile particulelor sale sunt foarte mici si sunt tratate. Un alt factor ce intervine în optimizarea proprietatilor amestecurilor compozite este prezenta tensiunilor reziduale (coeficientii de expansiune termica ai polimerilor si umpluturilor minerale difera, iar acest lucru poate facilita propagarea fisurii si, în ultima instanta, se reduce rezistenta materialului). În cazul utilizarii nanoparticulelor functionalizate, datorita interactiilor ce se dezvolta între acestea si legaturile prezente pe suprafata elastomerului, tensiunile sunt preluate de matricea polimerica. Un

accelerated aging is that, instead of tear strength decreasing by a few percentages, a small increase is noticed in mixtures with higher percentage of NBR and MMT, which demonstrates the strong stability given by the interaction of functional groups from the nanostructure of the reinforcing agent with elastomers, under the influence of temperature.

fenomen aparte, ce se manifesta dupa îmbatrânire accelerata este ca, în loc sa scada rezistenta la sfâsiere cu câteva procente, se observa o mica crestere în amestecurile cu procent mai mare de cauciuc NBR si MMT, fapt ce demonstreaza o puternica stabilitate data de interactiunea, sub influenta temperaturii, a gruparilor functionale din nanostructura agentului de ranforsare cu elastomerii.

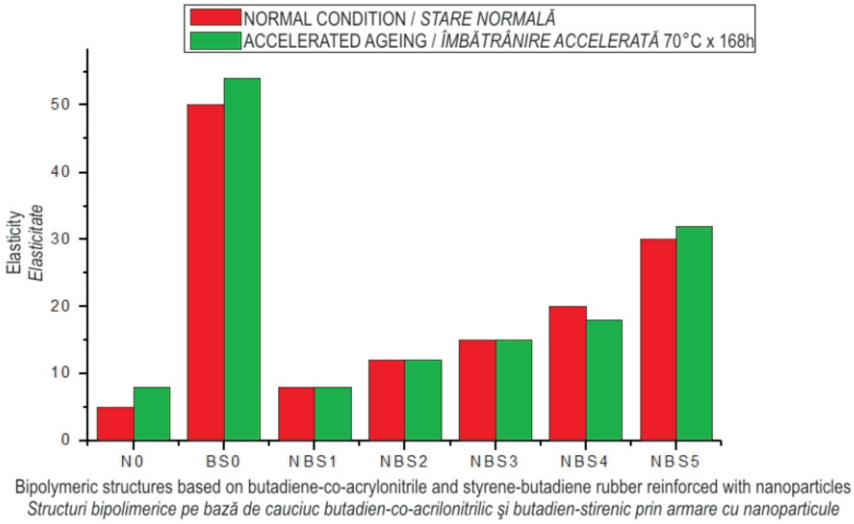



Figure 2. Elasticity variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h
Figura 2. Variaţia elasticităţii structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală şi după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

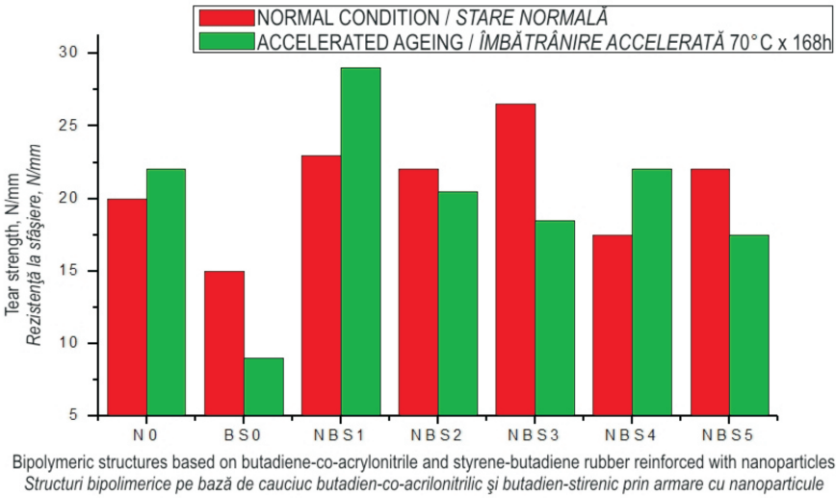



Figure 3. Tear strength variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h
Figura 3. Variaţia rezistenţei la sfâşiere a structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală şi după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

- Density - an increase in density is noticed as the amount of reinforcing agent increases, and a decrease occurs in relation to NBR percentage decrease.
- Abrasion strength falls within the standard values, having lower values than those required, 204-298 $mm^3$ compared to the standard value of 300 $mm^3$ and increases proportionally with the amount of styrene-butadiene rubber.
- Flexural strength - at room temperature, the crack does not appear after the maximum number of flexions required by standards, 150000 cycles, using De Mattia device.

- Densitatea – se observă o creştere a densităţii pe măsura creşterii cantităţii de agent de ranforsare şi o scădere raportată la micşorarea procentului de cauciuc NBR.
- Rezistenţa la abraziune - se încadrează în valorile standardizate, valorile fiind mai mici decât cele impuse, 204-298 $mm^3$, faţă de valoarea standard, 300 $mm^3$, şi creşte proporţional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.
- Rezistenta la flexiuni repetate, la temperatura camerei, aparitia fisurii, nu apare dupa numarul maxim de flexiuni impus de standarde, 150000 cicli, cu aparatul De Mattia.

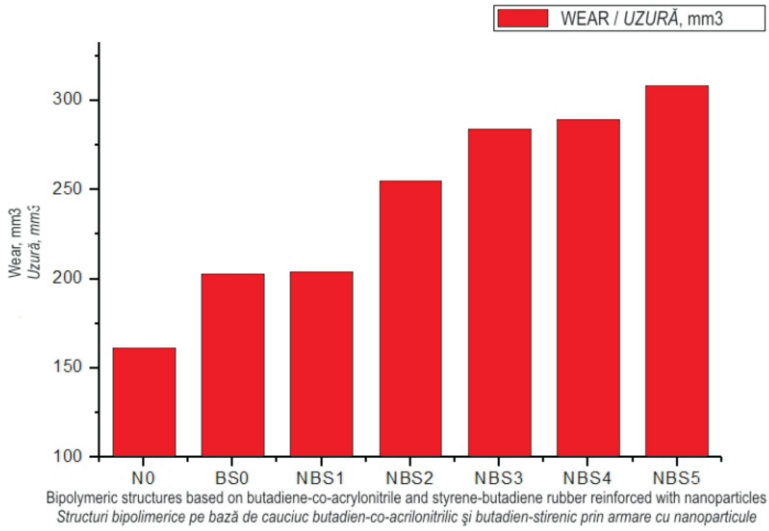



Figure 4. Abrasion strength variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h
Figura 4. Variaţia rezistenţei la abraziune a structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril şi butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală şi după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

The variation behavior of bipolymeric structures was tested upon immersion in an environment specific to the products, such as ASTM 2 - Oils, test environment for resistance to petroleum oils and solvents. The results are shown in Table 4.

S-a testat comportarea variaţiilor structurilor bipolimerice la imersie în mediu specific domeniilor de utilizare a produselor, cum ar fi: ulei ASTM 2 - mediu de testare pentru rezistenţe la uleiuri petroliere şi solvenţi. Rezultatele se prezintă în Tabelul 4.

Table 4: Immersion resistance, %
Tabelul 4: Rezistenţa la imersie, %

| Characteristics, MU<br>*Caracteristici, UM* | Polymeric mixtures<br>*Denumire amestecuri polimerice* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | N0 | BS0 | NBS1 | NBS2 | NBS3 | NBS4 | NBS5 |
| Immersion resistance, %<br>*Rezistenţa la imersie, %* | | | | | | | |
| In ASTM oil - after 22 h<br>*În ulei ASTM - după 22 h* | | | | | | | |
| Mass variation, %<br>Variaţia masei, % | a – 0.13<br>b – 0.45<br>c – 0.25<br>average/<br>*media*: 0.27 | a – 1.26<br>b – 1.21<br>c – 1<br>average/<br>*media*: 1.16 | a – 0.32<br>b – 0.37<br>c – 0.32<br>average/<br>*media*: 0.33 | a – 0.4<br>b – 0.36<br>c – 0.27<br>average/<br>*media*: 0.34 | a – 0.99<br>b – 0.92<br>c – 1.16<br>average/<br>*media*: 1.02 | a – 1.15<br>b – 1.37<br>c – 1.24<br>average/<br>*media*: 1.25 | a –2.15<br>b – 1.78<br>c – 1.29<br>average/<br>*media*: 1.74 |
| Volume variation, %<br>Variaţia volumului, % | a – 2.39<br>b – 1.74<br>c – 1.36<br>average/<br>*media*: 1.83 | a – 5.31<br>b – 5.84<br>c – 2.31<br>average/<br>*media*: 4.48 | a – 2.7<br>b – 1.92<br>c – 1.68<br>average/<br>*media*: 2 | a – -1.21<br>b – -0.49<br>c – -0.55<br>average/<br>*media*: 0.75 | a – -4.75<br>b – -1.97<br>c – -3.90<br>average/<br>*media*: -2.37 | a – -22.9<br>b – -25.3<br>c – -21.3<br>average/<br>*media*: -23.2 | a – -5.99<br>b – -8.42<br>c – -1.14<br>average/<br>*media*: -5.21 |
| In ASTM oil - after 168 h<br>*În ulei ASTM - după 168 h* | | | | | | | |
| Mass variation, %<br>*Variaţia masei, %* | a – 0.32<br>b – 0.25<br>c – 0.22<br>average/<br>*media*: 0.26 | a – 3.23<br>b – 2.95<br>c – 3.15<br>average/<br>*media*: 3.11 | a – 0.37<br>b – 0.17<br>c – 0.37<br>average/<br>*media*: 0.30 | a – 0.66<br>b – 1.18<br>c – 0.69<br>average/<br>*media*: 0.84 | a – 0.99<br>b – 0.92<br>c – 1.16<br>average/<br>*media*: 1.02 | a – 1.14<br>b – 1.36<br>c – 1.23<br>average/<br>*media*: 1.24 | a – 2.05<br>b – 1.68<br>c – 1.19<br>average/<br>*media*: 1.64 |
| Volume variation, %<br>*Variaţia volumului, %* | a – -143<br>b – -1.91<br>c – -0.74<br>average/<br>*media*: 1.36 | a – 0.96<br>b – 1.68<br>c – 0.31<br>average/<br>*media*: 0.98 | a – -1.88<br>b – -1.88<br>c – -1.97<br>average/<br>*media*: 1.91 | a – -2.35<br>b – -1.27<br>c – -2.81<br>average/<br>*media*: -2.14 | a – -4.75<br>b – -1.97<br>c – -3.90<br>average/<br>*media*: -2.37 | a – -2.19<br>b – -2.53<br>c – -1.93<br>average/<br>*media*: -2.22 | a – -5.89<br>b – -8.12<br>c – -1.04<br>average/<br>*media*: -5.01 |

The analysis of test results allows us to state that the polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite are resistant to ASTM oil immersion, as standard values are ±15 variation of mass or volume. It is found that the variation of mass and volume increases with the amount of styrene-butadiene rubber used.

Din analiza valorilor rezultate în urma testărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitil şi butadien-stirenic armate cu montmorilonit rezistă la imersie în ulei ASTM, valorile impuse de standard fiind ±15 variaţie de masă sau volum. Se constată că variaţia masei şi volumului creşte proporţional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.

## CONCLUSIONS

Two types of elastomers were selected for the experiments: nitrile and styrene-butadiene rubber. Nitrile rubber (NBR), copolymer of acrylonitrile with

## CONCLUZII

S-au selectat pentru experimentări două tipuri de elastomeri: nitrilic şi butadien-stirenic. Cauciucul nitrilic (NBR), copolimer al acrilonitrilului cu butadienă

butadiene, is one of the elastomers used in the manufacture of products with special properties in terms of resistance to oils, thermostability, abrasion resistance and low gas permeability. Styrene-butadiene rubber (SBR) is a copolymer whose structural units consist of butadiene and styrene monomers, having an approximately 50% lower price compared to NBR and natural rubbers. Given the good compatibility of NBR rubber with other elastomers and the use of montmorillonite in the mixture, bipolymeric NBR/SBR structures were obtained, merging properties of the two types of elastomers.

The functional groups on the surface of montmorillonite mineral clay interact with the functional groups of the two types of rubber, leading to the development of a third intermediate layer called interface. The interface can also serve as a nucleation center, as preferential site for adsorption and space for chemical reactions. The use of such systems is required by thermal resistance, mechanical strength, resistance to aggressive agents, light weight, flexibility characteristics, etc.

Variations of bipolymeric structures were tested upon immersion in in an environment specific to the products, such as ASTM 2 - Oils, test environment for resistance to petroleum oils and solvents.

The analysis of test results allows us to state that the polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite are resistant to ASTM oil immersion, as standard values are ±15 variation of mass or volume. It is found that the variation of mass and volume increases with the amount of styrene-butadiene rubber used.

Taking into account both the physical-mechanical and the immersion characteristics, we can say that the bipolymeric structures reinforced with mineral clay functionalized with nano-scale particles, show optimal characteristics for use in protective vulcanized footwear for oil industry and high temperature working environments.

face parte dintre elastomerii care se utilizează la fabricarea unor produse cu însuşiri deosebite privind rezistenţa la uleiuri, termostabilitate, abraziune şi permeabilitate pentru gaze redusă. Cauciucul butadien-stirenic (SBR) este un copolimer ale cărui unităţi structurale sunt reprezentate de monomerii butadienă şi stiren, având un preţ de cost cu aproximativ 50% mai mic, comparativ cu cauciucurile NBR şi natural. Având în vedere compatibilitatea bună cu alţi elastomeri a cauciucului NBR şi utilizarea montmorilonitului în amestec, s-au obţinut structuri bipolimerice, NBR/SRB, caracterizate de proprietăţi combinate ale celor două tipuri de elastomeri.

Grupările funcţionale de pe suprafaţa argilei minerale de tip montmorilonit interacţionează cu grupările funcţionale ale celor două tipuri de cauciuc, ceea ce conduce la dezvoltarea unui al treilea strat intermediar, numit interfaţă. Interfaţa poate servi, de asemenea, ca centru de nucleere, ca loc preferenţial de adsorbţie şi ca spaţiu pentru reacţii chimice. Utilizarea unor astfel de sisteme este impusă de caracteristicile de rezistenţă termică, rezistenţă mecanică, rezistenţă la agenţi agresivi, greutate redusă, flexibilitate etc.

S-au testat variaţiile structurilor bipolimerice la imersie în mediu specific domeniilor de utilizare a produselor, cum ar fi: ulei ASTM 2 - mediu de testare pentru rezistenţe la uleiuri petroliere şi solvenţi.

Din analiza valorilor rezultate în urma testărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitil şi butadien-stirenic armate cu montmorilonit rezistă la imersie în ulei ASTM, valorile impuse de standard fiind ±15 variaţie de masă sau volum. Se constată că variaţia masei şi volumului creşte proporţional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.

Având în vedere atât caracteristicile fizico-mecanice, cât şi cele de la imersii, se poate spune că structurile bipolimerice armate cu argilă minerală funcţionalizată cu particulă de ordin nano prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălţămintei vulcanizate pentru protecţie în medii de lucru din domeniul petrolier şi cu temperaturi ridicate.

## REFERENCES

1. Ivan, Gh., Volintiru, T., Technological bases for elastomer processing (in Romanian), Technical Press, Bucharest, **1974**.
2. Rajkumar, K., Kumari, N., Ranjith, P., Chakraborty, S.K., High Temperature Resistance Properties of NBR Based Polymer Nanocomposites, *Int J ChemTech Res*, **2011**, 3, 3, 1343-1348.
3. Anandhan, S., Bandyopadhya, S., Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications, Nanocomposites and Polymers with Analytical Method, **2011**, ISBN: 978-953-307-352-1.
4. Thavamani, P., Pazhanisamy, P., Jeyanthi, P., High Temperature Resistance Properties of NBR Based Polymer Nanocomposites, *Int J ChemTech Res*, **2011**, 3, 3, 1343-1348.
5. Dreyfuss, P. et al., *Rubber Chem Techn*, **1980**, 53, 728.
6. Kato, C. et al., *Clay and Clay Minerals*, **1981**, 29, 294.
7. Reyne, M., Tehnologie des composites, Hermes, Paris, **1990**.
8. Chretien, G., Materiaux composites a matrice organigue, Technique et Documentation, Paris, **1989**.
9. Akelah, A. et al., *Clay Minerals*, **1994**, 29, 169.
10. Koo, J.H., Stretz, H., Bray, A., Wootan, W., Mulich, S., Powell, B., Weispfenning, J., Grupa, T., Phenolic-Clay Nanocomposites for Rocket Propulsion System, Proc. SAMPE 2002ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2002**.
11. Koo, J.H., Stretz, H., Bray, A., Weispfenning, J., Luo, Z.P., Wootan, W., Nanocomposites Rocket Ablative Materials: Processing, Characterization, and Performance, Proc. SAMPE 2003 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2003**, 1156-1170.
12. Koo, J.H., Chow, W.K., Stretz, H., Cheng, A. C-K., Bray, A., Weispfenning, J., Flammability Properties of Polymer Nanostructured Materials, Proc. SAMPE 2003 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2003**, 954-964.
13. Koo, J.H., Stretz, H., Weispfenning, J., Luo, Z.P., Wootan, W., Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test, Proc. SAMPE 2004 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2004**.
14. Koo, J.H., Pittman, C.U., Jr., Liang, K., Cho, H., Pilato, L.A., Luo, Z.P., Pruett, G., Winzek, P., Nanomodified Carbon/Carbon Composites for Intermediate Temperature: Processing and Characterization, Proc. SAMPE 2003ISTC, SAMPE, Covina, CA, **2003**.
15. Koo, J.H., Pilato, L.A., Winzek, P., Shivakumar, S., Pittman, C.U., Jr., Luo, Z.P., Thermo-Oxidative Studies of Nanomodified Carbon/Carbon Composites, Proc. SAMPE 2004 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2004**.
16. Gerard, J.-F. (ed.), Fillers and Filled Polymers, Wiley-VCH Verlay GmbH, Weinheim, Germany, **2001**.
17. Cao, G., Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Imperial College Press, London, England, **2004**.
18. Fecht, H.-J., Werner, M. (eds.), The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2004**.
19. Karn, B., Mascinangioli, T., Zhang, W., Colvin, V., Alivisatos, P. (eds.), Nanotechnology and the Environment—Applications and Implications, ACS Symposium Series 890, American Chemical Society, Washington DC, **2005**.

Article received/Data primirii articolului: 27.02.2014
Accepted/Acceptat la data: 06.03.2014

# SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

## COOPERARE BILATERALĂ ROMÂNIA - AFRICA DE SUD

**Scop**

Consolidarea cooperării ştiinţifice între România şi Africa de Sud prin finanţarea mobilităţii cercetătorilor din cele două ţări.

**Domenii**

Propunerile de proiecte se încadrează în următoarele domenii de cercetare:

- Tehnologia informaţiei şi comunicaţii;
- Bioeconomie;
- Noi materiale;
- Ştiinţe sociale şi umaniste

**Buget**

Bugetul competiţiei este de **450.000 lei** şi va fi asigurat fie din bugetul Planului Naţional II, fie din bugetul de programe al viitorului Plan Naţional pentru Cercetare-Dezvotare-Inovare.

**Durata**

Durata unui proiect este de **maxim 24 de luni**, începând cu **30 iunie 2014** şi până la **29 mai 2016**.

**Calendar**

Lansarea competiţiei: **21.03.2014**
Depunerea cererilor de finanţare: **09.05.2014**
Publicarea rezultatelor privind eligibilitatea: **15.05.2014**
Publicarea rezultatelor finale: **20.06.2014**
Contractarea: **30.06.2014**

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

## COOPERARE BILATERALĂ - PROGRAMUL DE ACŢIUNI INTEGRATE ROMÂNIA-FRANŢA

**Scop**

Dezvoltarea şi întărirea colaborării ştiinţifice şi tehnice între România şi Franţa, prin schimburi ştiinţifice şi tehnologice de excelenţă între echipele de cercetare din cele două ţări, favorizând noi forme de cooperare.

**Parteneri**

Programul de Acţiuni Integrate (PAI) Brâncuşi face parte din parteneriatul franco-roman Hubert Curien (PHC), între România – Ministerul Educaţiei Naţionale şi Franţa - Ministerul Afacerilor Externe.

**Domenii**

Propunerile de proiecte vizează următoarele domenii ştiinţifice de cercetare:

- Ştiinţe sociale şi umaniste;
- Fizică şi ştiinţa materialelor;
- Energie durabilă şi mediu;
- Matematică şi informatică;
- Sănătate şi biotehnologii.

**Buget**

MEN asigură fondurile necesare pentru derularea proiectelor finanţate prin intermediul agenţiei de implementare UEFISCDI - Unitatea Executivă pentru Finanţarea Învăţământului Superior, Cercetare, Dezvoltare şi Inovare, în limita creditelor bugetare aprobate pentru anii 2015-2016 (maxim 550 mii lei).

**Durata**

Durata unui proiect este de **24 luni (ianuarie 2015–decembrie 2016)**.

**Calendar**

Lansarea competiţiei: **18.03.2014**
Depunerea cererilor de finanţare: **16.04.2014**
Publicarea rezultatelor privind eligibilitatea: **25.04.2014**
Publicarea rezultatelor finale şi decizia de finanţare: **iunie 2014**

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

## APEL ERA-MIN ERA NET – 2014

S-a lansat al doilea apel comun transnaţional, în cadrul proiectului ERA-MIN ERA NET, pentru proiecte de cercetare transnaţionale pentru a sprijini o aprovizionare durabilă şi responsabilă a resurselor primare din Europa.

Termenul limită pentru depunerea proiectelor este **17 iunie 2014 ora 17.00 (CET)**.

Consorţiul ERA-MIN ERA NET alocă un buget de peste 6.000.000 euro pentru al doilea apel lansat.

Al doilea apel ERA-MIN ERA NET este finanţat de către 11 agenţii de finanţare din 10 ţări europene partenere în consorţiul proiectului.

Apelul abordează toate aspectele legate de lanţul valoric al materiilor prime non-energetice, grupate în trei arii tematice:

- Resurse primare;
- Resurse secundare (reciclare);
- Înlocuire a materialelor critice.

Consorţiul proiectului trebuie sa fie format din **minim 3 parteneri din 2 ţări finanţatoare diferite**. Proiectele vor fi finanţate pe o perioadă de **minim 12 luni şi maxim 36 luni**.

Apelul este finanţat din fondurile naţionale ale ţărilor participante care sprijină participarea în proiecte comune de cercetare. Instituţiile care aplică pentru 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.)**.

*Mai multe informaţii: http://www.era-min-eu.org/about/era-min-joint-call; http://www.uefiscdi.gov.ro*

## APEL AAL 2014

A fost deschis apelul transnaţional pentru propuneri de proiecte în parteneriat internaţional, în cadrul Programului AAL cu tema „Care for the Future".

Se estimează că îmbătrânirea demografică şi degradarea stării de sănătate a populaţiei vor pune presiune din ce în ce mai mare pe societate şi pe sistemele de îngrijire, astfel încât va fi nevoie de schimbări şi multă inovaţie pentru a face faţă mai bine acestor provocări. Alţi factori, cum ar fi creşterea urbanizării şi a migraţiei, vor conduce la sporirea numărului de persoane în vârstă care locuiesc singure şi vor contribui la nesustenabilitatea abordărilor actuale de îngrijire profesională şi furnizare de servicii.

Obiectivul apelului 2014 are drept scop finanţarea dezvoltării şi testarea de soluţii bazate pe tehnologii informaţionale şi comunicaţii (TIC) în situaţii reale care să permită şi să sprijine modele de îngrijire durabile pentru adulţi în vârstă. Solicitanţii trebuie să ia în considerare:

- modul în care soluţiile bazate pe TIC pot rezolva cererea crescută cu resurse limitate;
- modul în care soluţiile bazate pe TIC pot creşte şi facilita furnizarea de servicii de îngrijire formale şi informale pentru adulţi în vârstă;
- modul în care soluţiile bazate pe TIC pot reduce cererea de îngrijire prin prevenire şi auto-management;
- modul în care soluţiile bazate pe TIC pot sprijini trecerea la o mai bună îngrijire la domiciliu şi în comunitate.

Apelul este finanţat din fonduri europene şi fonduri naţionale ale ţărilor participante care sprijină participarea în proiecte comune de cercetare. Instituţiile care aplică pentru 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.).

Termenul limită pentru trimiterea propunerilor este **26 iunie 2014, 17h00 CET**.

*Mai multe informaţii: http://www.aal-europe.eu/call-2014-care-for-the-future; http://www.uefiscdi.gov.ro*

## APEL ÎN PREGĂTIRE ERA.NET RUS PLUS 2014 PENTRU INOVARE

În data de 31 martie 2014 ERA.NET RUS Plus lansează apelul comun unic pentru Inovare.

Parteneriatul strategic dintre Uniunea Europeană şi Rusia susţine intensificarea cooperării în cercetare, dezvoltare şi inovare. Împreună cu Uniunea Europeană, cei 27 de membri ai consorţiului ERA.Net RUS Plus (între care şi UEFISCDI) propun lansarea unui apel comun unic pentru proiecte transnaţionale de cercetare ştiinţifică în următoarele domenii: nanotehnologii/materiale/producţie de tehnologii, sănătate, mediu înconjurător/schimbări climaterice, ştiinţe sociale/umaniste, cât şi proiecte de inovare.

Contribuţiile naţionale ale partenerilor la apelul comun unic vor însuma aproximativ **22.2 milioane Euro**.

Scopul proiectului ERA.Net RUS Plus este să consolideze coordonarea programelor de cercetare din diferite ţări ale Uniunii Europene (MS), din zona ţărilor asociate FP7 (AC) precum şi din Rusia.

Obiectivul principal al ERA.Net RUS Plus este acela de a dezvolta şi promova colaborarea dintre membrii Uniunii Europene, Tarile Asociate şi Rusia urmărind unificarea programelor de cercetare în cadrul liniilor de finanţare la nivel naţional. ERA.Net RUS Plus îşi propune să dezvolte instrumentele necesare pentru activităţi de finanţare comune furnizând astfel un cadru stabil pentru o abordare directă, unitară, între Rusia şi UE MS/AC realizabilă în viitorul

apropiat.

Echipele care depun propuneri de proiecte pentru finanţare trebuie sa fie în acord cu condiţiile naţionale de eligibilitate. Acestea pot fi alcătuite din entităţi de cercetare şi de învăţământ superior; IMM-uri care desfăşoară activităţi de cercetare şi inovare sau alte entităţi eligibile pentru finanţare în conformitate cu legislaţia naţională.

Consorţiile de proiecte eligibile trebuie să aibă în componenţă parteneri din cel puţin trei ţări diferite, din care cel puţin o echipă trebuie să fie din Rusia.

Propunerile de proiecte vor fi depuse şi evaluate în două etape: pre-propuneri şi propuneri complete.

Durata unui proiect este de **24 de luni**.

Bugetul total al României alocat pentru apelul comun unic ERA.Net RUS Plus este de **1.000.000 Euro**, cu o alocare de **400.000 Euro pentru apelul de Inovare**.

Propunerile de proiecte se vor depune până la data de **28 mai 2014**, utilizând în mod exclusiv platforma online.

*Mai multe informaţii: http://www.eranet-rus.eu/*

## BALKAN VENTURE FORUM

UEFISCDI, în calitate de partener al proiectului **Venture Initiative in Balkan Europe-VIBE**, finanţat prin Programul de Cooperare Transnaţională Sud-Estul Europei (SEE), susţine **Forumul Balkan Venture Forum - BkVF.**

A-5-a ediţie a forumului va avea loc în perioada **15-16 mai 2014, în Bosnia şi Herzegovina**. Antreprenorii din zone precum ştiinţele vieţii, tehnologia informaţiei au posibilitatea de a-şi prezenta activitatea, de a se întâlni cu beneficiarii, partenerii strategici, investitorii şi reprezentanţi ai capitalului de risc.

Pe parcursul celor 2 zile vor avea loc atât sesiuni de discuţii plenare, întâlniri la nivel înalt, cât şi o sesiune publică de lucru. Întreg evenimentul este conceput ca fiind un spaţiu propice discuţiilor, creării de conexiuni şi colaborări între participanţi.

*Mai multe informaţii: http://www.vibeproject.eu*

# EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAȚIONALE

## "RESULTS OF INNOVA-LEATHER PROJECT" NATIONAL WORKSHOP
## 26 FEBRUARY 2014, BUCHAREST, ROMANIA

## WORKSHOPUL NAŢIONAL "REZULTATELE PROIECTULUI INNOVA-LEATHER"
## 26 FEBRUARIE 2014, BUCUREŞTI, ROMÂNIA

The National Research and Development Institute for Textiles and Leather - Division: Leather and Footwear Research Institute organized, on February 26th, 2014, the National Workshop entitled "Results of INNOVA-LEATHER project", within the 10th edition of NEXT SEASON International Trade Fair for footwear, garment and accessories, which took place on February 26th-March 1st, 2014, at Caro Hotel in Bucharest. The final results of "Innovative Technologies for Leather Sector Increasing Technological Competitiveness by RDI, Quality of Life and Environmental Protection" project, acronym INNOVA-LEATHER, co-financed through the European Regional Development Fund, were presented in the workshop. The event was attended by representatives of tanneries and footwear manufacturing companies who expressed their interest in the new technologies and products developed during the three years of project execution and congratulated the team members for their efforts.

For more information regarding the INNOVA-LEATHER project, please visit the web portal of the project, www.innovaleather.ro. Detailed results of the project can be found in the Project Results Database available at http://rezultate.innovaleather.ro/.

Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile şi Pielărie - Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte a organizat la data de 26 februarie 2014 workshopul naţional "Rezultatele proiectului INNOVA-LEATHER", în cadrul celei de a X-a ediţii a Târgului Internaţional de încălţăminte, confecţii şi accesorii NEXT SEASON, desfăşurat în perioada 26 februarie-1 martie 2014, la Hotel Caro, Bucureşti. În cadrul workshopului s-au prezentat rezultatele finale ale proiectului "Tehnologii inovative pentru sectorul de pielărie care să asigure creşterea competitivităţii prin CDI, calităţii vieţii şi protecţia mediului", acronim INNOVA-LEATHER, proiect cofinanţat prin Fondul European de Dezvoltare Regională. La eveniment au participat reprezentanţi ai tăbăcăriilor şi firmelor producătoare de încălţăminte care şi-au manifestat interesul faţă de noile tehnologii şi produse realizate pe parcursul celor trei ani de desfăşurare a proiectului şi au felicitat membrii echipei pentru eforturile depuse.

Pentru mai multe informaţii legate de proiectul INNOVA-LEATHER, vă rugăm să vizitaţi portalul web al proiectului, www.innovaleather.ro. Rezultatele detaliate ale proiectului se regăsesc în Baza de date cu rezultatele proiectului, disponibilă la http://rezultate.innovaleather.ro/.

## THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS - ICAMS 2014
## 23-25 OCTOBER 2014, BUCHAREST, ROMANIA

## A CINCEA CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ A MATERIALELOR ŞI SISTEMELOR AVANSATE - ICAMS 2014
## 23-25 OCTOMBRIE 2014, BUCUREŞTI, ROMÂNIA

The National Research and Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP) Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania announces **The 5th International Conference on Advanced Materials and Systems ICAMS 2014** - to be held in **Bucharest, Romania**, on **October 23-25, 2014**.

The aim of the Conference is to bring together researchers, scientists, engineers, experts and policy makers from all over the world to exchange and share their experiences, new ideas, and research results on important issues related to novel materials and systems in science and technology in the 21st century, and to provide a good opportunity for networking for all these groups.

Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile şi Pielărie (INCDTP), Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie şi Încălţăminte (ICPI) din Bucureşti, România anunţă **A Cincea Conferinţă Internaţională a Materialelor şi Sistemelor Avansate - ICAMS 2014** - care va avea loc la **Bucureşti, România**, în perioada **23-25 octombrie 2014**.

Obiectivul conferinţei este de a reuni cercetători, oameni de ştiinţă, ingineri, experţi şi factori de decizie din întreaga lume pentru a-şi împărtăşi experienţa, ideile novatoare şi rezultatele cercetărilor ce vizează probleme importante legate de noi materiale şi sisteme în domeniul ştiinţei şi tehnologiei în secolul 21, oferind, de asemenea, oportunităţi de networking pentru categoriile menţionate.

The attendees will discuss issues of smart and functional materials and biomaterials, systems and technologies, including new processing methods, and innovative applications. Special attention will be given to quality management and competitiveness on the global market and the impact on the environment and cultural heritage.

The organizers invite all those interested to submit papers in one of the following areas: Materials, Biomaterials, Systems and Technologies, Environment, Cultural Heritage, Innovation and Quality Management and Competitiveness. Abstracts can be submitted by **May 5th**, to the ICAMS Conference mail address: icams.ro@gmail.com. Authors will be notified by **May 20th**. Accepted papers will be published in the ICAMS 2014 Proceedings, which will be sent for inclusion to ISI - Thomson Reuters and other international data bases. **Previous ICAMS Proceedings are indexed in SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS) Database, USA and Technical Information Library of Hannover, Germany. The 2010 edition has been accepted and indexed in ISI Proceedings and the 2012 edition is currently in the process of indexing.**

In conjunction with The 5th International Conference on Advanced Materials and Systems - **ICAMS 2014**, two European events will be organized, in partnership with **COTANCE** and **industriALL**:

- **Leather is my job** - Final EU Event (Social Dialogue Project VS/2013/0383) and
- **COTANCE Council.**

The venue and program of the Conference will be announced shortly on the ICAMS 2014 website, **www.icams.ro**.

Participanţii vor discuta probleme legate de materiale şi biomateriale inteligente şi funcţionale, sisteme şi tehnologii, inclusiv noi metode de prelucrare şi aplicaţii inovatoare. O atenţie deosebită de va acorda managementului calităţii şi competitivităţii pe piaţa mondială, precum şi impactului asupra mediului şi patrimoniului cultural.

Organizatorii îi invită pe toţi cei interesaţi să trimită lucrări care se încadrează într-unul din următoarele domenii: Materiale, Biomateriale, Sisteme şi tehnologii, Mediu, Patrimoniu cultural, Inovare şi Managementul calităţii şi competitivitate. Rezumatele se pot trimite până la data de **5 mai** la adresa de mail a Conferinţei: icams.ro@gmail.com. Autorii vor primi răspuns până la data de **20 mai**. Lucrările acceptate vor fi publicate în volumul ICAMS 2014, care va fi trimis spre indexare în baza de date ISI - Thomson Reuters şi în alte baze de date internaţionale. **Volumele ICAMS anterioare sunt indexate în SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS) Database, SUA şi Technical Information Library of Hanovra, Germania. Ediţia din 2010 a fost acceptată şi indexată în ISI Proceedings, iar ediţia din 2012 este în curs de indexare.**

În conjuncţie cu cea de a 5-a Conferinţă Internaţională a Materialelor şi Sistemelor Avansate - ICAMS 2014, vor avea loc două evenimente europene, în parteneriat cu **COTANCE** şi **industriALL**:

- **Leather is my job** - Eveniment final UE (Proiect Dialog Social VS/2013/0383) şi
- **Consiliul COTANCE**.

Locul de desfăşurare şi programul Conferinţei vor fi anunţate în curând pe site-ul ICAMS 2014, **www.icams.ro**.

## THE 10TH ASIAN INTERNATIONAL CONFERENCE ON LEATHER SCIENCE AND TECHNOLOGY
## 23-26 NOVEMBER 2014, OKAYAMA, JAPAN

## A 10-A CONFERINŢĂ ASIATICĂ INTERNAŢIONALĂ A ŞTIINŢEI ŞI TEHNOLOGIEI PIELII
## 23-26 NOIEMBRIE 2014, OKAYAMA, JAPONIA

The Asian International Conference on Leather Science and Technology has become the most important gathering in the Asian for scientists and technicians concerning the leather science and

Conferinţa Asiatică Internaţională a Ştiinţei şi Tehnologiei Pielii a devenit una dintre cele mai importante reuniuni în zona asiatică a oamenilor de ştiinţă şi tehnicienilor din domeniul ştiinţei şi

technology, with the aim of establishing contacts, presenting scientific ideas and experiences.

Conference topics are as follows:

- Fundamental research
- Innovative technologies
- Environmental problems
- Corporate social responsibility
- Utilization of waste and by-products
- Collagen utilization
- Leather products

Abstracts can be submitted until the **1st of June, 2014**.

*For more information: http://www.aiclst2014.jp*

tehnologiei pielii, având ca scop stabilirea contactelor, prezentarea de idei ştiinţifice şi schimbul de experienţă.

Tematicile conferinţei sunt următoarele:

- Cercetare fundamentală
- Tehnologii inovatore
- Probleme legate de mediu
- Responsabilitatea socială a corporaţiilor
- Utilizarea deşeurilor şi a produselor secundare
- Utilizarea colagenului
- Produse din piele

Rezumatele pot fi trimise până la data de **1 iunie 2014**.

*Mai multe informaţii: http://www.aiclst2014.jp*

## THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE "AGRICULTURE AND FOOD"
## 5-9 JUNE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

## A 2-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ "AGRICULTURĂ ŞI ALIMENTE"
## 5-9 IUNIE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

The Bulgarian Academy of Sciences organizes the 2nd International Conference "Agriculture and Food" on 5-9 June 2014, in Elenite Holiday Village, Bulgaria. Paper topics include Agri ecology & organic agriculture, Biotechnology, Bio fuel, Fertilizers & chemicals, Irrigation & water management, Plant protection, Rural development, Renewable energy in agriculture, Intensive growing methods, Information technologies in food and agriculture, Food safety and traceability technologies, and many others. Abstracts can be submitted until April 30th.

*For more information: http://www.sciencebg.net/en/*

Academia de Ştiinţe din Bulgaria organizează cea de-a 2-a conferinţă internaţională "Agricultură şi alimente" în perioada 5-9 iunie 2014, în Elenite Holiday Village, Bulgaria. Tematicile includ: Agricultura ecologică, Biotehnologie, Biocombustibil, Îngrăşăminte şi substanţe chimice, Irigaţii şi managementul apei, Protecţia plantelor, Dezvoltare rurală, Energie regenerabilă în agricultură, Metode de creştere intensivă, Tehnologiile informaţiei în prelucrarea alimentelor şi agricultură, Siguranţa alimentelor şi tehnologii de trasabilitate şi multe altele. Rezumatele se pot trimite până la data de 30 aprilie.

*Mai multe informaţii: http://www.sciencebg.net/en/*

## THE 23RD INTERNATIONAL CONFERENCE "ECOLOGY AND SAFETY"
## 8-12 JUNE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

## A 23-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ "ECOLOGIE ŞI SIGURANŢĂ"
## 8-12 IUNIE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

The Bulgarian Academy of Sciences organizes the 23rd International Conference "Ecology and Safety" on 8-12 June 2014, in Elenite Holiday Village, Bulgaria. Paper topics are included in four main categories, namely Energy, Climate and Global Security in the 21st Century, Ecology of Air, Soil and Water, Health and

Academia de Ştiinţe din Bulgaria organizează cea de-a 23-a conferinţă internaţională "Ecologie şi siguranţă" în perioada 8-12 iunie 2014, în Elenite Holiday Village, Bulgaria. Tematicile sunt cuprinse în patru categorii principale, şi anume: Energie, climat şi siguranţă globală în secolul XXI, Ecologia aerului, solului şi apei, Sănătate şi

Safety, Civil Protection and Disaster Management. Abstracts can be submitted until April 30th.

*For more information: http://www.sciencebg.net/en/*

siguranţă, Protecţie civilă şi managementul dezastrelor. Rezumatele se pot trimite până la data de 30 aprilie.

*Mai multe informaţii: http://www.sciencebg.net/en/*

## THE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE "MATERIALS, METHODS AND TECHNOLOGIES" 11-15 JUNE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

## A 16-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ "MATERIALE, METODE ŞI TEHNOLOGII" 11-15 IUNIE 2014, ELENITE HOLIDAY VILLAGE, BULGARIA

The Bulgarian Academy of Sciences organizes the 16th International Conference "Materials, Methods and Technologies" on 11-15 June 2014, in Elenite Holiday Village, Bulgaria. Paper topics are included in three main categories, namely Materials, Methods and Tools for Innovation, and Methods and Technologies. Abstracts can be submitted until April 30th.

*For more information: http://www.sciencebg.net/en/*

Academia de Ştiinţe din Bulgaria organizează cea de-a 16-a conferinţă internaţională "Materiale, metode şi tehnologii" în perioada 11-15 iunie 2014, în Elenite Holiday Village, Bulgaria. Tematicile sunt cuprinse în trei categorii principale, şi anume: Materiale, Metode şi instrumente pentru inovare, Metode şi tehnologii. Rezumatele se pot trimite până la data de 30 aprilie.

*Mai multe informaţii: http://www.sciencebg.net/en/*

## SUSTAINABLE LANDFILLING AND FINAL SINK INTERNATIONAL SUMMER SCHOOL 11-20 JULY 2014, VENICE INTERNATIONAL UNIVERSITY, VENICE, ITALY

## ŞCOALA INTERNAŢIONALĂ DE VARĂ PRIVIND DEPOZITAREA SUSTENABILĂ ŞI ÎNGROPAREA DEŞEURILOR 11-20 IULIE 2014, VENICE INTERNATIONAL UNIVERSITY, VENEŢIA, ITALIA

The International Waste Working Group (IWWG) and Venice International University organize a Summer School on Sustainable Landfilling and Final Sink on 11-20 July 2014 at Venice International University, Island of San Servolo, Venice (Italy).

The summer school targets Master students who have completed all of their required course work, PhD students and young researchers from any university and any discipline with an interest in waste management able to read and write fluently in English.

The summer school aims to give students an overview of the most recent and advanced technologies developed for the management of sustainable landfills. Activities linked to this broad topic range from the setup of a landfill, to the operational management of the site, including the exploitation of the gas produced, to the aftercare and remediation. Participants will be able to analyze the management of an existing landfill during a full day site visit. By putting

International Waste Working Group (IWWG) şi Venice International University organizează o şcoală de vară privind depozitarea sustenabilă şi îngroparea deşeurilor în perioada 11-20 iulie 2014 în cadrul Venice International University, insula San Servolo, Veneţia (Italia).

Şcoala de vară se adresează absolvenţilor de masterat, doctoranzilor şi tinerilor cercetători din orice universitate şi disciplină de studiu care sunt interesaţi de managementul deşeurilor şi care au abilitatea de a citi şi scrie fluent în limba engleză.

Şcoala de vară îşi propune să le ofere studenţilor o imagine de ansamblu a celor mai recente şi avansate tehnologii dezvoltate în vederea managementului depozitelor sustenabile de deşeuri. Activităţile legate de această tematică largă variază de la înfiinţarea unui depozit de deşeuri, managementul operaţional al terenului, inclusiv exploatarea gazului generat, până la supravegherea ulterioară şi remediere. Participanţii vor avea posibilitatea de a analiza managementul unui depozit de deşeuri existent în cadrul unei vizite pe teren

into practice what they learn during the class lectures, they will prepare and present a project or research hypothesis on how to improve the management of landfill.

Topics covered by the course include:

- Landfill concepts and behaviour;
- Long fate of elements;
- Gas management;
- Leachate management;
- Aftercare;
- Remediation and reuse;
- Global health and climate change: future scenarios in coastal areas.

The course duration is nine days, during which students will attend lectures, participate in a field trip and discuss possible project developments in working group as well as present their research projects. Social activities will be organised in the evenings. Minimum number of students: 18, maximum number of students: 30.

*For more information: http://www.univiu.org/shss/seminars-summer-schools/waste-management*

care va dura o zi întreagă. Punând în practică ceea ce învaţă în timpul predării la clasă, aceştia vor pregăti şi prezenta un proiect sau o ipoteză de cercetare privind modalităţile de îmbunătăţire a managementului unui depozit de deşeuri.

Printre tematicile acoperite de curs se numără următoarele:

- Concepte legate de depozitele de deşeuri şi evoluţia acestora;
- Caracterul durabil al elementelor;
- Managementul gazelor;
- Managementul levigatelor;
- Supraveghere ulterioară;
- Remediere şi reutilizare;
- Sănătate globală şi modificările climatice: strategii de viitor în zonele de coastă.

Durata cursului este de nouă zile, pe parcursul cărora studenţii vor participa la cursuri, vor face o excursie pe teren, vor discuta posibile proiecte în grupuri de lucru şi îşi vor prezenta proiectele de cercetare. Activităţile sociale vor fi organizate seara. Numărul minim de studenţi: 18, numărul maxim: 30.

*Mai multe informaţii: http://www.univiu.org/shss/seminars-summer-schools/waste-management*

## THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ADVANCES IN ENGINEERING & MANAGEMENT - ADEM 2014
## 11-12 SEPTEMBER 2014, DROBETA TURNU SEVERIN, ROMANIA

## A 3-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ ADVANCES IN ENGINEERING & MANAGEMENT - ADEM 2014
## 11-12 SEPTEMBRIE 2014, DROBETA TURNU-SEVERIN, ROMÂNIA

The ADEM 2014 International Conference, held between 11 and 12 September 2014 in Drobeta Turnu-Severin, Romania, is organized by University of Craiova, Faculty of Mechanics, Department of Engineering and Management of Technological Systems - Drobeta Turnu-Severin.

The aim of the ADEM 2014 is to offer a forum to scientists to discuss and promote their latest achievements in research and innovation in the fields

Conferinţa internaţională ADEM 2014, care se va ţine în perioada 11-12 septembrie 2014 în Drobeta Turnu-Severin, România, este organizată de Universitatea din Craiova, Facultatea de Mecanică, Departamentul de Ingineria şi Managementul Sistemelor Tehnologice Drobeta Turnu-Severin.

Scopul ADEM 2014 este acela de a oferi oamenilor de ştiinţă un forum pentru a discuta şi promova cele mai recente realizări în cercetare şi inovare în

of Advanced Materials, Environmental Engineering, Modeling and Simulation, Engineering and Management, Naval Engineering and Navigation.

The ADEM 2014 Conference Proceedings containing the full papers accepted after peer-reviewing will be published in a special volume of Advanced Engineering Forum (www.scientific.net) Trans Tech Publications, indexed by Elsevier SCOPUS, Ei Compendex (CPX), Cambridge Scientific Abstracts (CSA), Chemical Abstracts (CA), Google and Google Scholar, Thomson (Web of Science, CPCI/ISTP), Institution of Electrical Engineers (IEE).

**Important Dates**

- Deadline for extended abstracts: **April 25th, 2014**
- Notification of acceptance: **May 9th, 2014**
- Deadline for full papers: **July 1st, 2014**

*For more information: http://www.imst.ro/adem/*

domeniile: Materialer avansate, Ingineria mediului, Modelare şi simulare, Inginerie şi management, Inginerie navală şi navigaţie.

Volumul Conferinţei ADEM 2014 care va conţine lucrările in extenso acceptate după evaluarea colegială vor fi publicate într-un volum special al Advanced Engineering Forum (www.scientific.net) Trans Tech Publications, indexat de Elsevier SCOPUS, Ei Compendex (CPX), Cambridge Scientific Abstracts (CSA), Chemical Abstracts (CA), Google and Google Scholar, Thomson (Web of Science, CPCI/ISTP), Institution of Electrical Engineers (IEE).

**Date importante**

- Termen limita pentru trimiterea rezumatelor: **25 aprilie 2014**
- Notificare de acceptare: **9 mai 2014**
- Termen limita pentru trimiterea lucrarilor: **1 iulie 2014**

*Mai multe informaţii: http://www.imst.ro/adem/*

## GLOBAL BIOTECHNOLOGY CONGRESS 2014
## 16-19 JUNE 2014, BOSTON, USA

## CONGRESUL GLOBAL PRIVIND BIOTEHNOLOGIA 2014
## 16-19 IUNIE 2014, BOSTON, SUA

Global Biotechnology Congress 2014 will be held in Boston, USA, from June 16-19, 2014. This event aims to highlight the translational nature of modern biotechnological research, with emphasis on both basic and applied science. Presentations would focus among others on pharmaceutical biotechnology, vaccines, CNS, cancer, antibodies, protein engineering, plant and environmental biotechnology, transgenic plants and crops, bioremediation, microbial diversity, business development, strategic alliances, partnering trends, product opportunities, growth business models, strategies, and licensing in biotechnology.

Congresul Global privind Biotehnologia 2014 va avea loc în Boston, Statele Unite ale Americii, în perioada 16-19 iunie 2014. Acest eveniment îşi propune să evidenţieze caracterul translaţional al cercetării biotehnologice moderne, cu accent atât pe ştiinţa de bază, cât şi pe cea aplicată. Prezentările se vor concentra, printre altele, asupra unor tematici precum biotehnologie farmaceutică, vaccinuri, SNC, cancer, anticorpi, ingineria proteinelor, biotehnologia plantelor şi de mediu, plante şi culturi transgenice, bioremediere, diversitate microbiană, dezvoltarea afacerilor, alianţe strategice, tendinţe de parteneriat, oportunităţi de produs, modele de creştere a afacerilor, strategii, acordarea licenţelor în domeniul biotehnologiei.

The principal goal of this conference will be to present some of the latest outstanding breakthroughs in Biotechnology, to bring together both young and experienced scientists from all regions of the world, and to open up avenues for research collaborations at regional and global level.

**Sessions:**

1. Pharmaceutical Biotechnology
2. Plant and Environment
3. Industrial and Manufacturing
4. Medical Biotechnology
5. Business Development
6. Regenerative Medicine
7. Marine Biotechnology
8. Other Areas

Deadline for abstract submission: **15th April, 2014**.

*For more information:*
*http://www.globalbiotechcongress.com/home.htm*

Scopul principal al acestei conferinţe va fi de a prezenta unele dintre cele mai recente descoperiri remarcabile în domeniul biotehnologiei, pentru a aduce laolaltă atât oameni de ştiinţă tineri, cât şi cu experienţă din toate regiunile lumii şi de a deschide căi de colaborare în cercetare la nivel regional şi global.

**Sesiuni:**

1. Biotehnologie farmaceutică
2. Plante şi mediu
3. Industrie şi fabricaţie
4. Biotehnologie medicală
5. Dezvoltarea afacerilor
6. Medicină regenerativă
7. Biotehnologie marină
8. Alte domenii

Termen-limită pentru trimiterea rezumatelor: **15 aprilie 2014**.

*Mai multe informaţii:*
*http://www.globalbiotechcongress.com/home.htm*

## 11TH INTERNATIONAL PHYTOTECHNOLOGIES CONFERENCE
## 30 SEPTEMBER-3 OCTOBER 2014, HERAKLION, CRETE, GREECE

## A 11-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ A FITOTEHNOLOGIILOR
## 30 SEPTEMBRIE-3 OCTOMBRIE 2014, HERAKLION, CRETA, GRECIA

This conference provides the opportunity to scientists, engineers, consultants, policy regulators and other interested individuals to explore and discuss how recent developments in phytotechnologies address current and emerging environmental challenges. Phytotechnologies refer to plant-based technologies to clean water, soil, air and provide ecosystem services including energy from biomass. The Conference will feature a wide range of topics, among which:

- Phytoremediation of Toxic Metals
- Phytoremediation of Organic Contaminants
- Energy Crops and Biofuels
- Plant-Biomass and Bioenergy

Această conferinţă oferă oamenilor de ştiinţă, inginerilor, consultanţilor, reprezentanţilor organismelor de reglementare a politicilor şi altor părţi interesate oportunitatea de a explora şi discuta modul în care noile descoperiri în domeniul fitotehnologiilor abordează provocările actuale şi viitoare legate de mediu. Fitotehnologiile se referă la tehnologii pe bază de plante pentru a curăţa apa, solul, aerul şi pentru a oferi servicii ecosistemice, inclusiv generarea energiei din biomasă. Conferinţa va cuprinde o gamă largă de tematici, printre care:

- Fitoremedierea metalelor toxice
- Fitoremedierea contaminanţilor organici
- Culturi energetice şi biocombustibili
- Biomasă şi bioenergie din plante

- Green buildings, Green-roof Technology
- Carbon Sequestration
- Stormwater Management
- Plant-nanoparticle Interactions
- Sustainability

Selected papers will be published in the International Journal of Phytoremediation following peer review.

Submit your abstract by email: submission@phytotechnologies2014.gr, before **April 15, 2014.**

*For more information: www.phytotechnologies2014.gr*

- Construcţii verzi, tehnologii pentru acoperişuri verzi
- Captarea carbonului
- Gestionarea apelor pluviale
- Interacţiuni plante-nanoparticule
- Sustenabilitate

În urma evaluării colegiale, lucrări selectate se vor publica în International Journal of Phytoremediation.

Rezumatele se pot trimite la adresa de e-mail: submission@phytotechnologies2014.gr, până la data de **15 aprilie 2014.**

*Mai multe informaţii: www.phytotechnologies2014.gr*

## BIO-FRIENDLY POLYMERS AND POLYMER ADDITIVES (BPPA14) CONFERENCE
## 19-21 MAY 2014, BUDAPEST, HUNGARY

## CONFERINŢA POLIMERILOR ŞI ADITIVILOR POLIMERICI ECOLOGICI - BPPA14
## 19-21 MAI 2014, BUDAPESTA, UNGARIA

Bio-friendly polymers and polymer additives have become more and more important in a rapidly increasing number of applications, ranging from food packaging to agriculture, environmental protection, nanotechnologies, medicine and everyday life. The aim of this conference is to provide a forum for both academic and industrial professionals and for end-users as well from all over the world. The scope of the conference covers all aspects of the bio-friendly polymer field ranging from fundamental scientific research to industrial production, characterization and applications of related macromolecular structures and products made therefrom.

Deadline for abstract submission: **27 April 2014**.

*For more information:*
*http://aki.ttk.mta.hu/polychem/bppa14/*

Polimerii şi aditivii polimerici ecologici au devenit din ce în ce mai importanţi într-un număr tot mai mare de aplicaţii, de la ambalarea produselor alimentare, la agricultură, protecţia mediului, nanotehnologii, medicină şi în viaţa de zi cu zi. Scopul acestei conferinţe este de a oferi un forum pentru profesionişti, atât din mediul academic, cât şi din cel industrial, precum şi pentru utilizatorii finali din toată lumea. Conferinţa acoperă toate aspectele legate de domeniul polimerilor ecologici, de la cercetarea ştiinţifică fundamentală până la producţia industrială, caracterizarea şi aplicaţiile structurilor macromoleculare conexe şi produselor realizate din acestea.

Termenul-limită pentru trimiterea rezumatelor: **27 aprilie 2014**.

*Mai multe informaţii:*
*http://aki.ttk.mta.hu/polychem/bppa14/*

# 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 n**umele 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 ÎNCĂLŢĂMINTE

ISSN 1583-4433

LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL MINISTERULUI EDUCAŢIEI NAŢIONALE
AUTORITATE DE STAT PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ, DEZVOLTARE TEHNOLOGICĂ ŞI INOVARE