

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2012

Titlul proiectului: **“Cercetari avansate privitoare la comportarea sistemelor polimerice multicomponente sub actiunea controlata a factorilor de mediu”**

Obiective:

1. Obtinerea de sisteme polimerice multicomponente
2. Caracterizarea sistemelor polimerice sintetizate si stabilirea relatiilor structura-proprietati
3. Valorificarea rezultatelor
4. Reactualizarea si consolidarea planului managerial si administrativ

Introducere

Sistemele polimerice multicomponente pe baza de rasini epoxi si poliuretani sub forma de filme prezinta cele mai bune proprietati comparativ cu alte tipuri de acoperiri organice si au o serie de aplicatii practice, deoarece poliuretanii liniari prezinta elasticitate, rezistenta abraziva si proprietati de amortizare deosebite, iar rasinile epoxi sunt caracterizate prin adeziune buna fata de metale si rezistenta mecanica ridicata.

Colorantii reactivi isi gasesc aplicatie, in primul rand, la vopsirea materialelor celulozice, ei asigurand peste 10% din totalul colorantilor folositi in acest scop. Eficienta fixarii este o masura a reactiei colorantului cu fibra. Reactivitatea colorantului este o caracteristica esentiala, de care depind in mare masura parametrii de lucru in timpul vopsirii.

Aplicatiile specifice (biomedicale, farmaceutice, cosmetice) presupun utilizarea unor sisteme polimerice multicomponente care se obtin de regula prin imbinarea proprietatilor polimerilor naturali cu cele ale polimerilor sintetici. In acest sens, functionalitatea hidrogelurilor pe baza de alcool polivinilic (APV) poate fi imbunatatita prin combinarea cu oligozaharide ciclice de tipul ciclodextrinelor (β -CD).

Structurile polimerice dublu senzitive constituie baza realizarii unor materiale cu proprietati controlabile si aplicatii in domeniul medical si farmaceutic. In acest sens se pot folosi polimeri sensibili la modificarile mediului extern, respectiv s-a utilizat colagenul si poli(N-izopropil acrilamida). Datorita structurii tridimensionale asigurata de retea polimerica reticulata, capacitatii de absorbtie, capacitatii de a transporta si de eliberare a agentilor terapeutici, pe langa proprietatile biologice si fizico-chimice, aceste suporturi polimerice sunt ideale ca bioproduse in realizarea de materiale pentru aplicatiile in ingineria tisulara.

Lemnul reprezinta un sistem polimeric multi-component, cu numeroase aplicatii potentiale, fiind regenerabil, biodegradabil si susceptibil la modificari structurale. Este cunoscut faptul ca lumina solara (in special radiatiile UV) si apa sunt elemente ce distrug suprafata lemnului expusa la factorii din mediu exterior. Pentru protectie se aplica urmatoarele metode: 1) acoperirea suprafetei si/sau 2) tratamentul chimic. Acoperirea asigura o bariera fizica care protejeaza substratul de lemn de efectele distructive ale factorilor de mediu.

1. Obtinerea de sisteme polimerice multicomponente

1.1. S-au sintetizat retele polimerice semi-interpenetrante (SIPN) pe baza de poliuretan (PU) si rasina epoxidica (ER). Elastomerul PU a fost sintetizat plecand de la 4,4'-difetil-metan diisocianat si poli(etilenadipat)diol. Rasina epoxidica (Ropoxid 501) a fost obtinuta prin reactia 4,4'-izopropilidendifenolului cu epoclorhidrina. S-au obtinut 6 tipuri de S-IPN-uri prin variatia raportului celor doua componente polimerice.

1.2. S-a realizat un studiu cu privire la metoda optima de fixare a unor coloranti reactivi pe suporturi polimerice pe baza de fibre celulozice (tesatura de bumbac 100%). S-au luat in studiu 5 tipuri de coloranti, a caror aplicare pe suportul polimeric s-a efectuat prin metoda epuizarii flotei de vopsire. Capacitatea de fixare a colorantilor pe suport scade in ordinea: Reactiv Yellow 143 > Reactiv Red 2 > Reactiv Red 183 > Reactiv Blue 204 > Reactiv Orange 13. Gradul de fixare (% colorant fixat covalent pe suport) creste odata cu cresterea concentratiei initiale de colorant, raportata la masa mostrelor de bumbac vopsite.

1.3. S-au obtinut sisteme polimerice multicomponente tip membrana, pe baza de alcool polivinilic (APV) si β -ciclodextrine (β -CD), in prezenta glutaralhidei ca agent de reticulare. S-au realizat 4 tipuri de membrane prin variatia raportului APV/ β -CD.

1.4. S-a sintetizat un nou tip de hidrogel pe baza de poli(N-izopropil acrilamida-co-dietilen glicol diacrilat) inserat intr-o membrana poroasa de colagen. Retelele polimerice au fost obtinute prin copolimerizare radicalica intre poli(N-izopropil acrilamida) (pNIPAM) cu trei agenti de reticulare diferiti si in prezenta unei matrici proteice. Cei trei agenti de reticulare sunt dietilen glicol diacrilat (DEGDA), tetraetilen glicol diacrilat (TEGDA) si N,N'-metilen-bis-acrilamida (BisAam). Retelele au fost codificate: ND, NT, respectiv NB, in functie de agentul de reticulare folosit.

1.5. S-a efectuat pre-tratamentul chimic al lemnului de rasinoase cu anhidrida succinica (AS). Probele de lemn modificate chimic au fost ulterior tratate cu ulei de soia functionalizat cu grupe epoxi (ESO) (obtinut printr-un procedeu cu peracid) in prezenta de catalizator, trietilamina (TEA). S-au initiat studiile privind comportarea lemnului dupa pre-tratamentul chimic cu AS si tratament ulterior cu ESO sub actiunea luminii policromatice (radiatii UV cu $\lambda > 300$ nm) in procese controlate de imbatranire accelerata.

2. Caracterizarea sistemelor polimerice sintetizate si stabilirea relatiilor structura-proprietati

2.1. S-au sintetizat 6 tipuri de SIPN avand compozitia prezentata in Tabelul 1, reprezentarea schematica a structurii este redata in Fig. 1. Caracterizarea structurala s-a efectuat prin spectroscopie FTIR (Fig.2). Banda de la 3324 cm^{-1} (Fig. 2c) este caracteristica vibratiei grupei O-H in ER si vibratiei grupei N-H din PU.

Tabelul 1. Compozitia SIPN sintetizate

| Proba | PU (%) | Rasina epoxi (ER) (%) |
|--------|--------|-----------------------|
| SIPN-1 | 95 | 5 |
| SIPN-2 | 90 | 10 |
| SIPN-3 | 85 | 15 |
| SIPN-4 | 80 | 20 |
| SIPN-5 | 70 | 30 |
| SIPN-6 | 60 | 40 |

Fig. 1 Structura SIPN: (a) PU; (b) ER

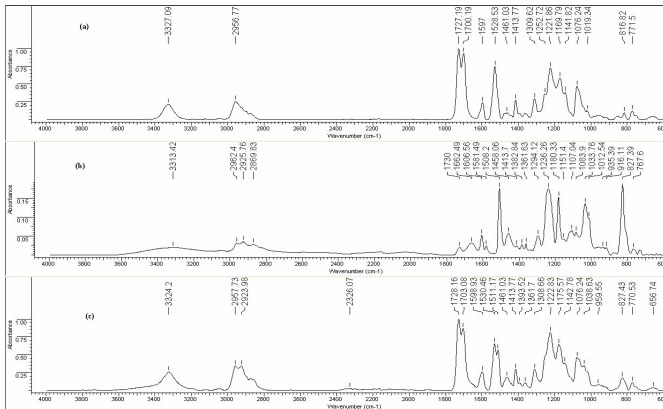


Fig. 2. Spectrele FTIR pentru: PU (a); ER (b) si SIPN-3 (c)

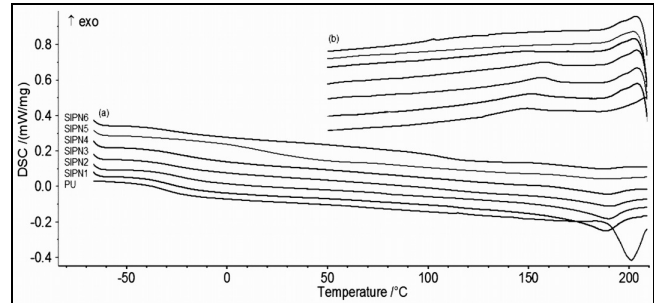


Fig. 3. Curbele DSC pentru SIPN-uri si polimerii initiali: incalzire (a) si racire (b)

Temperaturile de tranzitie sticloasa (T_g) ale SIPN-urilor sintetizate pe baza de PU si ER au fost determinate prin calorimetrie diferentia la dinamica (DSC) – Fig. 3. S-a investigat influenta continutului de ER asupra valorilor T_g . S-au initiat studii de miscibilitate prin aplicarea ecuatiilor Fox si Gordon-Taylor. Studiile de morfologie au fost realizate utilizand microscopia electronica (SEM) si microscopia optica (OM).

2.2. S-a efectuat un studiu de evaluare si analiza cantitativa prin metoda spectrofotometrica UV-Vis a celor 5 coloranti reactivi urmarind maximele de absorbtie pentru validarea metodelor analitice care urmeaza sa fie utilizate ulterior pentru caracterizare (Fig.4).

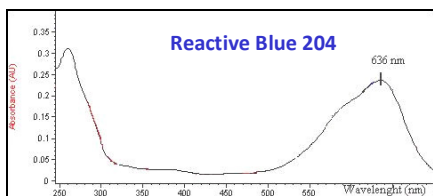
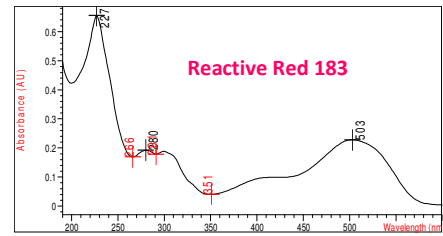
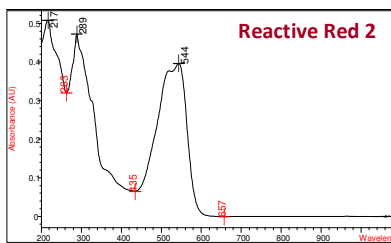
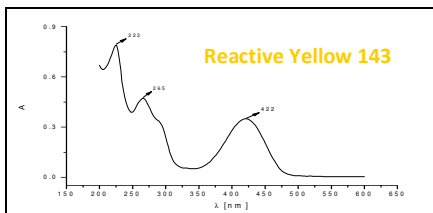
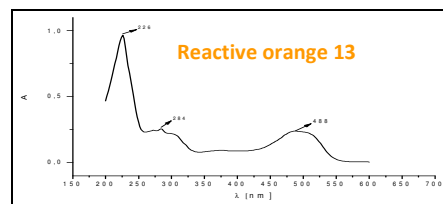


Fig.4. Spectrele de absorbtie in UV-Vis ale colorantilor reactivi

Valorile maxime (λ_{max}) de absorbtie in domeniul vizibil pentru coloranti sunt urmatoarele: 422 nm (reactiv Yellow 143); 544nm (Reactiv Red 2); 503 nm (reactiv Red 183); 636 nm (reactiv Blue 204); 488 nm (reactiv Orange 13).



Datele preliminare obtinute sunt necesare pentru a determina impactul biologic pe care il au colorantii asupra organismului uman, in conditiile in care acestia sufera transformari fotochimice sub actiunea radiatiilor UV din spectrul luminii solare.

2.3. S-a studiat efectul β -CD asupra stabilitatii termice a membranelor pe baza de APV reticulate chimic in prezenta de glutaraldehida drept agent de reticulare. In Fig. 5 sunt prezentate termogramele DSC ale membranelor APV/ β -CD reticulate chimic.

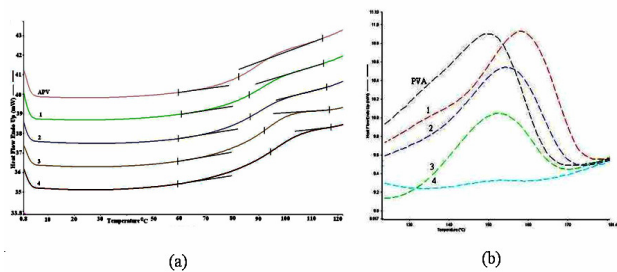


Fig. 5. Termogramele DSC ale membranelor APV si APV/β-CD reticulate chimic (a) 0-120 °C, (b) 125-180 °C

Se poate observa o crestere a temperaturii de tranzitie sticloasa la cresterea cantitatii de β-CD din probe. De asemenea, temperatura de topire prezinta aceeasi tendinta ca si T_g . Aceste modificari sunt o consecinta a interactiunilor ce au loc intre cei doi componentii ai amestecului.

Studiile de umflare au fost realizate in apa bidistilata la doua temperaturi diferite, iar curbele de umflare sunt prezentate in Fig. 6.

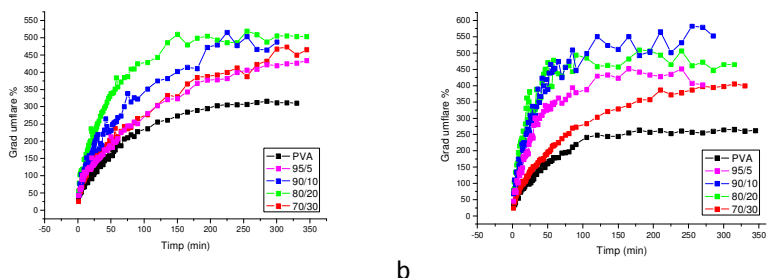


Fig.6. Gradul de umflare al membranelor APV/β-CD: (a) la 25 °C, (b) la 37 °C

Procesul de umflare este usor influentat de temperatura, la 37°C observandu-se o scadere mai accentuata a gradului de umflare la membrana cu 30% β-CD.

Se observa o crestere a gradului de umflare cu continutul de β-CD pana la o valoare de 20%, dupa care apare o scadere la membrana continand 30% β-CD, probabil datorita unei separari de faza ce are loc la o concentratie crescuta de β-CD.

2.4. Evaluarea structurilor polimerice a fost efectuata prin analize spectrale, morfologice, calorimetrice, determinari ale gradului de hidratare in medii biologice simulate si reologice.

Reactia de reticulare dintre pNIPAM si DEGDA a fost confirmata de aparitia noii benzii de absorbtie la 1731 cm^{-1} , atribuita gruparii C=O din structura agentului de reticulare (Fig. 7).

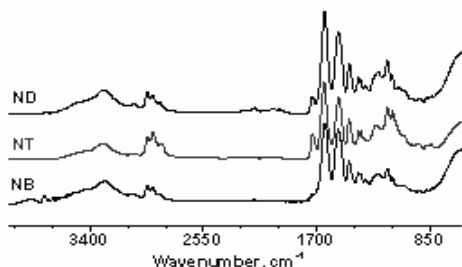


Fig. 7. Spectrele FTIR ale retelelor polimerice

Spectrele FTIR pentru hidrogeluri pe baza de collagen si de pNIPAM reticulate cu diferiti agenti de reticulare prezinta benzi de absorbtie la 2855, 1366 si 838 cm^{-1} . Spectrul IR a retelelor polimerice NB prezinta benzi de absorbtie la: 3645 - 3839, 2361si 1338 cm^{-1} .

Fig. 8 prezinta micrografiile SEM ale sectiunilor transversale pentru retelele pNIPAM reticulat si collagen. Diferentele in morfologie retelelor datorate agentilor de reticulare sunt evidente. Imaginile SEM arata fibrele de collagen ce se intrepatrund cu retelele de polimer.

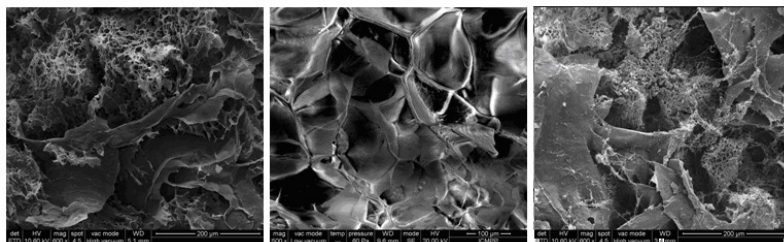


Fig.8. Imagini SEM pentru retelele polimerice

Media a 12 pori aleatoriu masurati din retelele polimerice indica o dimensiune a porilor: 3 ÷ 6 μm pentru hidrogelurile ND, 10 ÷ 15 μm pentru hidrogelurile NT si 2 ÷ 4 μm pentru hidrogelurile NB.

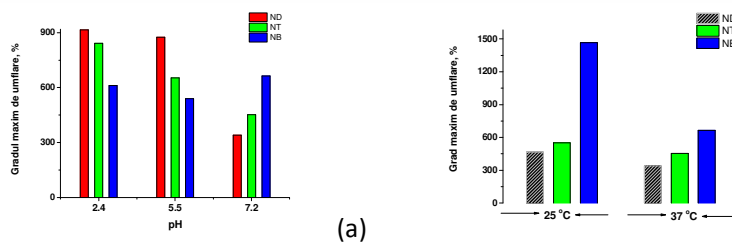


Fig. 9. Gradul de umflare a retelelor polimerice la echilibru: (a) influenta pH si (b) influenta temperaturii

Umflarea hidrogelurilor are loc foarte rapid in primele 10 min., apoi gradul de umflare ramane aproximativ constant.

Hidrogelurile NT prezinta o structura uniforma si o dispersie buna a porilor cu pereti bine individualizati pe cand retelele ND prezinta o interpatrundere adecvata a fibrelor de collagen in retea de pNIPAM. Hidrogelurile NB au o morfologie asemanatoare retelelor polimerice ND, cu exceptia dimensiunii porilor mult mai mica si o slaba

interpatrundere a celor doi polimeri. Prezenta unor grupari functionale suplimentare (izopropiril, NH_2 , CO) influenteaza direct capacitatea de umflare datorita gradului de ionizare in functie de pH-ul solutiei (Fig. 9). Retelele polimerice prezinta un comportament pseudoplastic (Fig. 10 a-c), indicat de scaderea vascozitatii odata cu cresterea solicitarii.

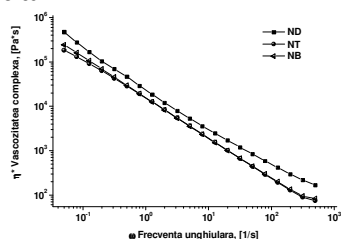


Fig. 10a. Vascozitatea complexa

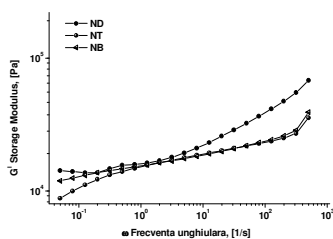


Fig. 10b. Modulul de elasticitate

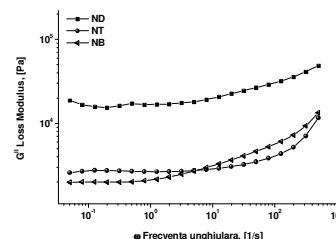


Fig. 10c. Modulul de vascozitate

Proprietatile mecanice ale hidrogelurilor au fost descrise pe baza celor doua module de elasticitate (ΔG) si cel de pierdere (G''). Retelele polimerice demostreaza un comportament vascos la solicitari mici si un comportament elastic la solicitari mari. Vascozitatea complexa a hidrogelurilor depinde de compozitia fiecarui tip de hidrogel, respectiv, de compozitia polimerului si de modificarile structurale suferite in timpul sintezei.

2.5. Pre-tratamentul chimic al lemnului s-a realizat cu solutie AS, la 100°C , sub agitare continua (200 rpm) pe o durata de 1h. S-au utilizat 3 valori de concentratie si anume: 60%, 80%, respectiv 120% (w/w). Dupa reactia de modificare chimica, probele de lemn, codificate MW(60), MW(80) si MW(120), au fost mentinute la temperatura camerei. Ulterior, probele au fost imersate in ESO in prezenta de 5% TEA la 100°C timp de 1h. Au fost considerate 40 de probe de lemn, 10 probe ne-tratate notate cu R (ca referinta), si cate 10 probe modificate cu AS si acoperite cu ESO, notate astfel: MW(60)CESO, MW(80)CESO si MW(120)CESO. Modificarile structurale au fost evidentiate prin analiza FTIR. Comportarea termica a probelor de lemn a fost investigata prin analize termogravimetrice (TG-DTG). Dupa reactia chimica a lemnului cu AS, valoarea procentului de greutate (WPG) creste de la $\sim 11\%$ la 39%, depinzand de concentratia AS. Valorile WPG pentru probele de lemn dupa pre-tratament cu AS si acoperire cu ESO au variat de la 3.25% la 4.74% (Tabelul 2).

Tabelul 2. Cresterea WPG (%) pentru lemnul de brad dupa pre-tratamentul chimic si acoperire

| Proba | R | MW(60)CESO | MW(80)CESO | MW(120)CESO |
|------------------------------------|------|------------|------------|-------------|
| lemn tratat cu AS | 0 | 10.93 | 21.83 | 39.45 |
| lemn tratat cu AS, acoperit cu ESO | 4.74 | 4.53 | 3.56 | 3.25 |

Fig. 11 indica spectrele FTIR pentru probele de lemn initial (A), probele modificate cu AS (B) si cele modificate cu AS si acoperite cu ESO (C). Spectrul A prezinta benzi caracteristici ale lemnului: 3330 cm^{-1} (atribuita vibratiilor de valenta a grupelor OH), 2890 si 2918 cm^{-1} (caracteristice C-H din grupele CH_3 si CH_2), intre 1800 si 1100 cm^{-1} (atribuite componentilor principali din lemn). In spectrul B intensitatea de absorbtie de la 3330 cm^{-1} descreste si se deplaseaza spre lungimi de unda mai mici, ceea ce inseamna un continut redus de grupe hidroxil in lemn dupa reactia cu AS. Banda de la 1736 cm^{-1} , atribuita grupelor carbonil C=O , creste semnificativ ca intensitate. Aceste modificari spectrale confirma faptul ca reactia de esterificare a lemnului cu AS a avut loc. In spectrul C, semnalele de la 2918 , 2890 si 1736 cm^{-1} cresc datorita reactiei dintre monoesterul succinic si ESO.

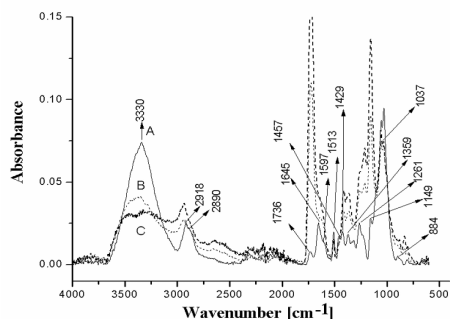


Fig. 11. Spectrele FTIR pentru lemnul netratat (A), lemnul tratat cu AS (B) si lemnul tratat cu AS si acoperit cu ESO (C)

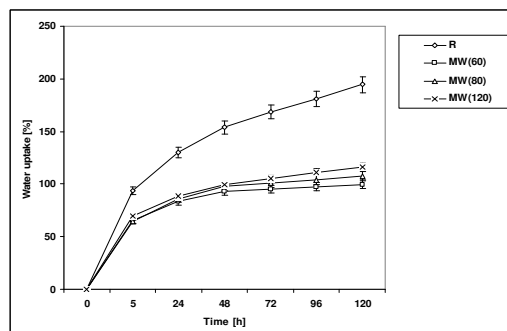


Fig. 12. Absorbția de apă pentru lemnul netratat (R) și tratat cu AS (MW)

Pre-tratamentul chimic al lemnului ii poate reduce hidrofilia. O scadere considerabila a absorbției de apă este evidentiată (Fig. 12) cand grupele OH hidrofile sunt substituite cu grupele succinil hidrofobe, odata cu cresterea concentratiei AS din mediul de reactie. Analiza termica a evidentiat ca pre-tratamentul chimic cu AS influenteaza stabilitatea termica, lemnul devenind mai susceptibil la degradare in functie de concentratia AS. Proprietatile

lemnului sub actiunea factorilor de mediu (umiditate, iradiatii UV) pot fi imbunatatite prin modificarea chimica si acoperirea cu ESO (studiu in curs de desfasurare).

3. Valorificarea rezultatelor

Au fost elaborate si prezentate un numar de 11 comunicari si 16 postere la:

- manifestari nationale: 21st *Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, 17 Feb. 2012, Bucuresti; *Seminar analiza termica: Caracterizarea materialelor cu ajutorul tehnicilor de analiza termica*, 24 Mai 2012 Iasi (organizat in colaborare cu Netzsch); *Conferinta Nationala de Chimie*, Valcea, 3–5 Oct. 2012
- manifestari internationale: *Fifth Cristofor I. Simionescu Symposium "Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science"*, 11–13 Iunie 2012, Bucuresti; COFrRoCA – 2012, Septième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 27–29 Iunie 2012, Bacau; 7th MoDeSt Conference, 2-6 Sept., 2012, Prague, Czech Republic; 15th *International Conference Polymeric Materials*, Halle, Germany, Sept. 12-14, 2012; 4th *Bilateral Symposium on Functional Heterocyclic and Heterochain Polymers for Advanced Materials*, Iasi; 2^{eme} *Colloque Franco-Roumain de Chimie Medicinale*, COFrRoCM 2012, Iasi, Romania. Informatiile detaliate sunt prezentate pe pagina web a proiectului mentionata mai jos.

Pe baza rezultatelor obtinute au fost publicate si trimise spre publicare urmatoarele lucrari stiintifice:

1. C.-D. Varganici, A. Durdureanu-Angheluta, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu; Thermal degradation of magnetite nanoparticles with hydrophilic shell; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **96** 63–68 (2012) (IF: 2.487)
 2. D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C.-D. Varganici; Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin; *Polym. Degrad. Stab.* **97** 1261–1269 (2012) (IF: 2.769)
 3. O.M. Paduraru, D. Ciolacu, R.N. Darie, C.Vasile; Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/cellulose cryogels and their testing as carriers for a bioactive component; *Materials Science and Engineering C.* **32**, 2508–2515 (2012) (IF: 2.686)
 4. C.-D. Varganici, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, B.C. Simionescu; Studies on new hybrid materials prepared by both Diels-Alder and Michael addition reactions; *J Therm Anal Calorim.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-012-2532-y> (IF: 1.604)
 5. S.F. Patachia, M.-T. Nistor, C. Vasile; Thermal behavior of some wood species treated with ionic liquid; *Industrial Crops and Products*, Available online 29 October 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.003> (IF: 2.469)
 6. D. Rosu, L. Rosu, C.-D. Varganici; The thermal stability of some semi-interpenetrated polymer networks based on epoxy resin and aromatic polyurethane; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.003> (IF: 2.487)
 7. C.-A. Teaca, D. Rosu, R. Bodirlau, L. Rosu; Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements –a brief review; *BioResources*, **2012**, *submission needing revision 1* (IF: 1.328)
 8. O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, C.-D. Varganici; New hybrid materials obtained by Diels-Alder and Michael addition reactions. A comparative study; *Polym. Bull.*, **2012**, *submitted* (IF: 1.532)
 9. M.-T. Nistor, C. Vasile; TG/FT-IR/MS study on the influence of nanoparticles content on the thermal decomposition of the starch/poly(vinyl alcohol) montmorillonite nanocomposites; *Iranian Polymer Journal*, **2012**, *submitted* (IF: 0.936)
 10. C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu; Miscibility studies of some semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin; *Composites Part B*, **2012**, *submitted* (IF: 1.731)
- S-a realizat pagina web a proiectului: <http://www.icmpp.ro/mcps/ro/>

4. Reactualizarea si consolidarea planului managerial si administrativ

Echipea de cercetare implicata in proiect a realizat urmatoarele activitati:

- sedinte de lucru lunare cu membrii echipei;
- activitati de consiliere a doctoranzilor de catre cercetatorii seniori;
- organizarea de paneluri ale seniorilor din echipa pentru rezolvarea problemelor stiintifice;
- elaborare de articole si trimiterea spre publicare in jurnale cotate ISI;
- stabilirea si procurarea necesarului de materiale pentru desfasurarea programului de cercetare;
- planificarea resurselor umane, materiale si financiare pentru etapa urmatoare;
- planificarea activitatii de achizitie, intocmirea documentatiei pentru achizitie;
- urmarirea fluxului de aprovizionare si a modului de utilizare a fondurilor;
- intocmirea raportului de etapa (stiintific, financiar).

In vederea dezvoltarii si implementarii structurii manageriale, membrii echipei de cercetare s-au intrunit lunar si au stabilit planul de activitati detaliat. S-a urmarit comunicarea eficienta si operativa a problemelor administrative, tehnice si financiare atat in interiorul echipei de cercetare, cat si cu autoritatea contractanta. Intreaga echipa de cercetare a fost implicata in elaborarea raportului de etapa. S-a intocmit dosarul necesar pentru realizarea auditului financiar independent 2011-2012.

Echipea de cercetare a indeplinit obiectivele propuse cu un grad total de realizare.

Director proiect,
Dr. Dan Rosu

